

ELIAS TAUCHERT

**DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES ORGANOCLORADAS POR
PROCESSOS AVANÇADOS ENVOLVENDO FERRO METÁLICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta- Zamora

CURITIBA

2006

Dedico este trabalho à memória do meu avô
Carlos Tauchert Filho exemplo de integridade.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus;
- À família que muito amo, meu pai Ercio, minha mãe Marli, minha irmã Cris, meu irmão Diogo, minhas avós Irma e Lorena, agradeço pelo amor, carinho, dedicação, compreensão e apoio em minhas escolhas;
- Aos meus amigos Janiara, Edemar, Ricardo, Juliane, Naiara, Maria Helena, Analine, Laura, Lessandra, Marcelo, Sandro, Karen, Elizandra, Joice, Moni, Carla e Simone, pelo incentivo para que eu levasse em frente meu projeto de vida.
- A família que me acolheu: Gilberto, Lita, Alex, Patrícia e Amanda, pela paciência e carinho durante os anos que com eles convivi, em minha segunda casa.
- Ao meu pai científico, Patricio pela amizade, carinho, respeito, compreensão e dedicação para comigo;
- A minha mãe científica, Patrícia que muito me ensinou (POAs, FIA, cerveja) pelo carinho, dedicação e principalmente pela amizade;
- Ao Ibirubense Airtton “Skin” Kunz, pela confiança em mim depositada e pelo auxílio em um momento crucial de minha caminhada, e a Betina.
- À família TECNOTRATER: Elaine, Priscila, Adriane, Gil, Kely, Vanessa, Josmaria, Daniela, Lívia, Sergio, Fábio, Alexandre, Elenise, Giovane, Toschio, Leopoldo, Silvana, Bárbara, Luciana, Marisa, Alessandro, Jailson, Karen, Andréa aos quais agradeço pelo carinho, apoio e, sobretudo pela amizade;
- Aos colegas “Labcanianos” Danielle, Elizabeth, Ellen, Fernando, Cristiane, Alessandra, Aldo, Marcela, Mariane, Eryza, Aline, Humberto, Edson, Cláudio pelas inúmeras contribuições, esclarecimentos e pela amizade nestes anos de convívio;
- A Barreto, Betânia, Lídia e Kátia pelos momentos de descontração no “Basset” e especialmente pela amizade.
- Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pelas contribuições valiosas para o desenvolvimento deste trabalho, e pela agradável amizade.

- A Profa. Dra. Nádia Krieger pelas interessantes observações e sugestões no exame de qualificação.
- Ao Prof. Dr. Rochel Lago pelas contribuições para o fechamento deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pela liberação dos equipamentos para a realização dos experimentos de degradação e de análise cromatográfica e pelo conhecimento compartilhado.
- À Profa. Dra. Maria Izabel Marette Silveira Bueno, do IQ-UNICAMP, pelas análises de fluorescência de raios-X;
- Aos alunos do CEPESQ: Thiago, Anderson, Emir, Leonardo e Cecília pelo auxílio para a realização das análises cromatográficas;
- A Vanessa, Rogério e Giselle pelo companheirismo e carinho durante a minha empreitada longe de casa;
- Carla com quem dividi tristes decepções e alegres conquistas, inclusive as futebolísticas;
- Cláudio pela amizade e tranquilidade;
- Willian pelo fundamental apoio, companheirismo e amizade;
- Ao CNPq pela concessão das bolsas de estudo desde a iniciação até o mestrado;
- A Capes;
- A Universidade Federal do Paraná pela sólida formação;
- A Sérgio, Rafael “Janjão”, Vivian, Aline Dossa, Aninha, Angela, Profa. Sueli, Rodrigo, Lika, Jaqueline, Fernanda, Vera, Odair, Wazen (Nunes), Gallo, Diego e Marcelo;
- A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado;

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	ii
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE QUADROS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 PRODUÇÃO DE ALIMENTOS	3
2.2 AGROTÓXICOS	4
2.2.1 Agrotóxicos Organoclorados	7
2.2.2 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	8
2.3 TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO AGROTÓXICOS	11
2.3.1 Resíduos Industriais	11
2.3.2 Resíduos na Agricultura	12
2.4 NOVAS PROPOSTAS DE TRATAMENTO	13
2.4.1 Processos Oxidativos Avançados	14
2.4.1.1 Processos envolvendo Fe ⁺ⁿ	15
2.4.1.1.1 Sistema Fenton	15
2.4.1.1.2 Sistema foto-Fenton	16
2.4.1.1.3 Processo redutivo empregando ferro metálico	17
2.4.1.1.4 Processo redutivo-oxidativo	20
3 OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4 PARTE EXPERIMENTAL	23
4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO	23
4.2 REAGENTES	23
4.3 METODOLOGIA DE TRATAMENTO	23

4.3.1 Degradações Envolvendo Fibras de Aço	24
4.3.2 Degradações Envolvendo Ferro em Pó	25
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE FERRO METÁLICO	27
4.5 CONTROLE ANALÍTICO	27
4.5.1 Análise Cromatográfica	27
4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região UV-Vis	28
4.5.3 Determinação de Fe^{+n}	28
4.5.4 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual	28
4.5.5 Determinação de Espécies Fenólicas Totais	29
4.5.6 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	29
4.5.7 Avaliação de Toxicidade	29
4.5.8 Determinação de Oxigênio Dissolvido	30
4.5.9 Fluxo de Radiação	30
4.6 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE FERRO METÁLICO	31
5.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO	32
5.2.1 Processo Redutivo em Sistema Contínuo	32
5.2.1.1 Considerações sobre o processo redutivo em sistema contínuo	40
5.2.2 Processo Redutivo em Sistema de Batelada	42
5.2.2.1 Considerações sobre o processo redutivo em sistema de batelada	47
5.2.3 Processo Redutivo-Oxidativo	49
5.2.3.1 Estudos preliminares	49
5.2.3.2 Estudos de degradação	56
5.2.3.3 Considerações sobre o processo redutivo-oxidativo	64
5.2.3.4 Avaliação da toxicidade	65
5.2.3.5 Estudo dos mecanismos de degradação do 2,4-D	67
6 CONCLUSÕES	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 -	CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS QUANTO A SUA APLICAÇÃO	5
QUADRO 2 -	SISTEMAS MAIS ESTUDADOS PARA A GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA	14
QUADRO 3 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (100 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	34
QUADRO 4 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA DEGRADAÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	36
QUADRO 5 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	38
QUADRO 6 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE 2,4-D (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	39
QUADRO 7 -	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO FUNDAMENTADO NO USO DE FERRO EM PÓ	46
QUADRO 8 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DE REMOÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) POR PROCESSO REDUTIVO, UTILIZANDO-SE FERRO EM PÓ E SISTEMA EM BATELADA	48
QUADRO 9 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA O SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO FUNDAMENTADO NO USO DE FERRO EM PÓ REALIZADO ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3	56

QUADRO 10 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A REALIZAÇÃO DOS ESTUDOS PARA A INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO 2,4-D

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE AÇO COMERCIAL POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	31
TABELA 2 -	EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE DAS SOLUÇÕES CONTENDO <i>P</i> -CLOROFENOL, <i>O</i> -CLOROFENOL E 2,4-D APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO-OXIDATIVO FRENTE À ALFACE (<i>LATUCA SATIVA</i>)	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	DISTRIBUIÇÃO DA PRODUÇÃO MUNDIAL DE AGROTÓXICOS, SEGUNDO SUA APLICAÇÃO	5
FIGURA 2 -	FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO	8
FIGURA 3 -	PROPAGANDA DA PRIMEIRA FORMULAÇÃO COMERCIAL DO 2,4-D DESENVOLVIDA PELA BASF A.G. [®]	10
FIGURA 4 -	APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁREA AGRÍCOLA	13
FIGURA 5 -	REAÇÕES POSSÍVEIS NA SUPERFÍCIE DO FERRO METÁLICO	19
FIGURA 6 -	REATOR DE FLUXO CONTÍNUO COM CAPACIDADE PARA 100 mL	24
FIGURA 7 -	REATOR EM BATELADA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA E CAPACIDADE PARA 500 mL	25
FIGURA 8 -	REATOR EM BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA E CAPACIDADE PARA 500 mL	26
FIGURA 9 -	SISTEMA DE AGITAÇÃO ORBITAL COM REATOR EM BATELADA DE CAPACIDADE PARA 125 mL	26
FIGURA 10 -	ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO FERRO METÁLICO EM PÓ	32
FIGURA 11 -	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (100 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	34
FIGURA 12 -	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	36

FIGURA 13 -	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	38
FIGURA 14 -	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE 2,4-D (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	40
FIGURA 15 -	REMOÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL EM SISTEMA DE BATELADA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA, EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH	43
FIGURA 16 -	REMOÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL EM SISTEMA DE BATELADA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA EM pH 3,0, CONTROLADO COM ADIÇÃO DE ÁCIDO E ATRAVÉS DE TAMPONAMENTO	44
FIGURA 17 -	REMOÇÃO DE 2,4-D (5 mg L^{-1}) ATRAVÉS DE PROCESSO REDUTIVO MEDIADO POR FERRO EM PÓ E FIBRAS DE AÇO COMERCIAL EM SISTEMA DE AGITAÇÃO ORBITAL	45
FIGURA 18 -	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO EM BATELADA NA REMOÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL	46
FIGURA 19 -	ESTUDO DA REMOÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) ATRAVÉS DE PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 ADICIONADO	50
FIGURA 20 -	EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA, EM SISTEMA NÃO-IRRADIADO	52
FIGURA 21 -	PERFIL ESPECTROSCÓPICO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE Fe^{3+} (15 mg L^{-1}) EM FUNÇÃO DO pH	52
FIGURA 22 -	DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS FÉRRICAS EM SOLUÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH	53

FIGURA 23 -	EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (50 mg L ⁻¹) EM REATOR DE BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA, EM SISTEMA IRRADIADO	54
FIGURA 24 -	EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL (50 mg L ⁻¹) EM REATOR DE BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA EM SISTEMA NÃO-IRRADIADO	55
FIGURA 25 -	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO NA DEGRADAÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (10 mg L ⁻¹) NO REATOR EM BATELADA COM AGITAÇÃO ORBITAL	57
FIGURA 26 -	EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (10 mg L ⁻¹) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO	59
FIGURA 27 -	MONITORAMENTO DE pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe ³⁺ EM SOLUÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE <i>p</i> -CLOROFENOL (10 mg L ⁻¹) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO	59
FIGURA 28 -	EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL (10 mg L ⁻¹) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO	61
FIGURA 29 -	MONITORAMENTO DE pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe ³⁺ EM SOLUÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE <i>o</i> -CLOROFENOL (10 mg L ⁻¹) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO	61
FIGURA 30 -	EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4-D (10 mg L ⁻¹) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO	62
FIGURA 31 -	MONITORAMENTO DE pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe ³⁺ EM SOLUÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4-D (10 mg L ⁻¹) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO	63

- FIGURA 32 -** MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO DURANTE OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVES DE SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO PARA OS COMPOSTOS *p*-CLOROFENOL, *o*-CLOROFENOL E 2,4-D 63
- FIGURA 33 -** FOTOGRAFIAS DOS ESTUDOS DE TOXICIDADE DO 2,4-D FRENTE À ALFACE (*LATUCA SATIVA*) 66
- FIGURA 34 -** PROPOSTA PARA O MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO 2,4-D ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO 68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
ABIQUM – Associação Brasileira da Indústria Química
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
OPAS – Organização Panamericana de Saúde
DDT – Dicloro Difenil Tricloetano
POAs - Processos Oxidativos Avançados
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
C - concentração
 C_0 – concentração inicial
COT – carbono orgânico total
UV – ultravioleta
UV-vis – ultravioleta e visível

RESUMO

Dentro do contexto ambiental os agrotóxicos organoclorados despertam especial preocupação, principalmente em função da sua persistência e dos inúmeros efeitos tóxicos sobre os organismos contaminados. Normalmente, substâncias deste tipo apresentam grande resistência frente a processos convencionais de tratamento, o que faz com que o desenvolvimento de novos sistemas seja de extrema relevância.

Neste trabalho foi investigada a potencialidade de processos fundamentados no uso de ferro metálico, em relação à degradação de espécies organocloradas modelo (*p*-clorofenol e *o*-clorofenol) e do pesticida ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D).

Os resultados indicam que o processo de descloração redutiva não é viabilizado pela oxidação do ferro metálico, provavelmente em razão da incompatibilidade entre os potenciais redox envolvidos. Em contrapartida, o processo redutivo-oxidativo, que envolve a utilização de ferro metálico e peróxido de hidrogênio, proporciona degradação praticamente completa dos substratos em estudo, em tempos de reação extremamente pequenos (tipicamente, 5 min). A identificação de ácido oxálico como principal intermediário do processo de degradação demonstra uma eficiência de degradação sem precedentes na literatura especializada recente.

Em razão de características como elevada eficiência de degradação, simplicidade operacional e baixo custo, o sistema redutivo-oxidativo se apresenta como uma promissora alternativa para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com espécies organocloradas.

ABSTRACT

In the environmental context chlorinated agrochemicals have special concern, mainly due to its persistence and toxic effect on the contaminated organisms. Generally, these substances show great resistance toward conventional treatment processes, a fact that implies the necessity of new and efficient treatment systems.

In this work the potentiality of processes based on the use of metallic iron was investigated, toward the degradation of model chlorinated substrates (*p*-chlorophenol and *o*-chlorophenol) and 2,4-dichloro-phenoxiacetic acid (2,4-D).

The results indicated that the reductive dechlorination of these substrates is not allowable by the oxidation of metallic iron, probably because the incompatibility between the involved potentials. On the other hand, the reductive-oxidative process, that involves metallic iron and hydrogen peroxide, provides complete degradation of the studied compounds at short reaction time (typically, 5 min). The identification of oxalic acid as the main degradation intermediary demonstrates an unusual degradation efficiency.

Characteristics as high degradation efficiency, operational simplicity and low cost, situate the reductive-oxidative system as a promising alternative for the treatment of waters contaminated with aromatic chlorinated species.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os avanços na agricultura têm sido de fundamental importância para garantir a produção de alimentos com qualidade e em quantidade compatíveis com as crescentes demandas da população. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado ao desenvolvimento de agrotóxicos, substâncias químicas orientadas a eliminar pragas que assolam as plantações e, conseqüentemente, a maximizar a produção agrícola.

Em função da sua natureza química, estas substâncias apresentam um elevado potencial poluente, principalmente em função de características como: elevada resistência à degradação natural, elevada mobilidade entre compartimentos ambientais (ex. solo-água) e elevada toxicidade, característica esta última principalmente associada a espécies organocloradas e organofosforadas. Embora existam profissionais especializados que assistem grandes produtores e programas de governo orientados a dar assistência a pequenos produtores, observa-se que a utilização pouco criteriosa de agrotóxicos é uma prática bastante comum. Em razão deste fato, processos de contaminação envolvendo solos e águas naturais costumam ser bastante freqüentes, o que, junto com a reduzida biodegradabilidade dos agrotóxicos frente a processos naturais, leva à geração de sítios contaminados de difícil remediação.

De maneira geral, as tecnologias convencionais de tratamento se mostram ineficientes na remediação de águas e solos contaminados. Enquanto processos de atenuação natural se mostram extremamente demorados, processos biológicos aplicados *ex situ* demonstram baixa eficiência, em função da já comentada baixa biodegradabilidade dos substratos em questão. Em razão deste fato, o estudo de novas propostas de tratamento se torna de fundamental importância.

Processos redutivos fundamentados no uso de ferro metálico tem mostrado elevada eficiência na degradação parcial de substratos resistentes, dentre os que destacam azo corantes e compostos nitro aromáticos. Sistemas redutivos assistidos por peróxido de hidrogênio tem apresentado capacidade degradativa ainda maior, em razão da ocorrência de processos oxidativos do tipo Fenton, viabilizados pela liberação de íons ferrosos na etapa redutiva preliminar.

No presente trabalho se propôs estudar a potencialidade do processo redutivo/oxidativo em relação à degradação de ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), agrotóxico de intensa utilização na agricultura brasileira, principalmente em plantações de cana de açúcar, milho, sorgo, arroz e pastagens. Estudos preliminares orientados a investigar as melhores condições de degradação envolveram o uso de clorofenóis, espécies mais simples, porém representativas do substrato em estudo (2,4-D).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE ALIMENTOS

Nas últimas décadas, a necessidade de se aumentar a produção de gêneros alimentícios incentivou de maneira decisiva o aprimoramento das tecnologias de produção, permitindo avanços que, compatibilizando a demanda com a produção, podem ser considerados essenciais para o desenvolvimento de um país.

Durante anos, pesquisadores importantes admitiram a existência de uma incompatibilidade entre a capacidade de produção do planeta e as necessidades de uma população em constante crescimento. Segundo a teoria de Malthus, por exemplo, o crescimento da população mundial está condicionado à quantidade de alimentos produzidos.

No século passado, especialmente após a Segunda Guerra Mundial, a escassez de alimentos, originada pelo comprometimento da produção de gêneros agrícolas na Europa, pôs a prova às idéias propostas por Malthus, as quais se mostraram ultrapassadas. O desenvolvimento de novas tecnologias permitiu otimizar e incrementar as técnicas de produção, o que possibilitou um aumento substancial do abastecimento de gêneros agrícolas. De maneira geral, este crescimento de produtividade pode ser associado à mecanização dos implementos agrícolas, ao desenvolvimento de culturas com ciclos de produção mais curtos, ao emprego de fertilizantes e adubos químicos artificiais e ao emprego de substâncias que auxiliam no controle de pragas (agrotóxicos). Dentro deste contexto, cabe destacar também os significativos avanços biotecnológicos dos últimos anos, os quais, ao permitirem a produção de espécies geneticamente modificadas, contribuíram com o aumento da capacidade de produção de alimentos.

Por todo o planeta, fronteiras agrícolas foram sendo ampliadas, o que permitiu atender a demanda de alimentos, apesar do significativo aumento da população mundial. Desta forma, é possível admitir que a fome observada em regiões do planeta, ou segmentos da sociedade, é mais uma função de injustiças sociais associada a má distribuição de renda, do que propriamente a escassez de alimentos.

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de gêneros agrícolas do mundo, condição esta intimamente ligada às extensas áreas agricultáveis e às boas condições climáticas e pluviométricas do país. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2006), a previsão de colheita para a safra 2005/2006 é de 110 milhões de toneladas de grãos. Estes números elevam a agronegócio ao posto de atividade mais importante para a economia nacional, respondendo por cerca de 550 bilhões de reais, o que corresponde a 34% do PIB brasileiro (Governo Brasileiro, 2006).

Tema de sérios debates e foco do ataque dos ambientalistas, a utilização de plantas geneticamente modificadas surgiu como alternativa para o mercado capitalista, cada vez mais competitivo, aumentando ainda mais os lucros dos grandes proprietários rurais. Embora esta prática permite um significativo aumento de produtividade, contribui para a extinção definitiva da agricultura familiar.

Apesar dos danos causados à estrutura social, o desenvolvimento dessa tecnologia possibilitou uma diminuição considerável do uso de agrotóxicos. Infelizmente, substâncias deste tipo continuam desempenhando um importante papel na proteção de áreas cultivadas, o que faz com que a sua produção aumente a uma taxa média de 10% ao ano (ABIQUIM, 2005).

No Brasil, as cifras relacionadas ao consumo de agrotóxicos ultrapassam atualmente os 4,2 bilhões de dólares por ano (ABIQUIM, 2005), o que evidencia a sua importância, não somente para o setor primário da economia.

Embora os avanços tecnológicos da agricultura envolvam a formação de profissionais especializados e a implementação de programas de governo orientados à assistência de pequenos produtores, verifica-se que a utilização pouco criteriosa de agrotóxicos é uma prática bastante comum, fato que irremediavelmente provoca a contaminação do meio ambiente.

2.2 AGROTÓXICOS

A Lei Federal nº 7.082 de 1989, estabelece que os produtos e agentes físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, em pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas, bem como de ambientes urbanos,

hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, são caracterizados como agrotóxicos (OPAS, 1997).

A regulamentação dos agrotóxicos se dá através do Decreto nº 4074 de 04 de Janeiro de 2002, que dispõem sobre as condições para o registro, regulamentação, uso e demais condições referentes à produção e o emprego destes.

Apresentando variadas estruturas e funções químicas, os agrotóxicos podem ser classificados de diversas formas. Levando-se em consideração a sua aplicabilidade, surge a classificação em herbicidas, inseticidas, fungicidas e acaricidas, exemplificada na Quadro 1.

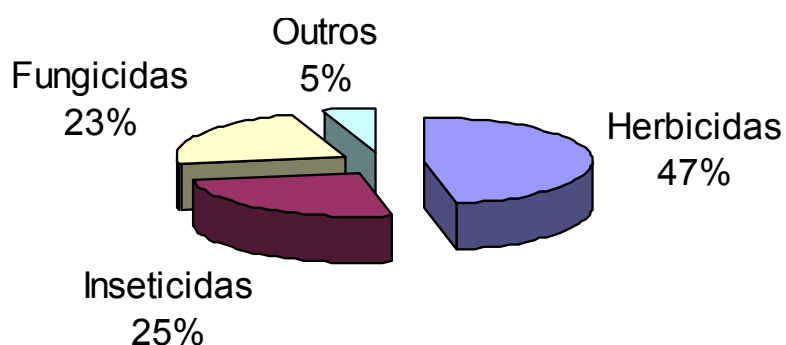
Segundo dados do Buckingham Research Group (Short, 2005), os agrotóxicos mais produzidos são orientados ao controle de ervas daninhas (herbicidas), sendo responsáveis por cerca de 47% da produção mundial (Figura 1).

QUADRO 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS QUANTO A SUA APLICAÇÃO

Aplicação	Exemplos
Inseticidas	Aldrin, Endossulfan, DDT
Herbicidas	2,4-D, Diuron, Paraquat,
Fungicidas	Benomil, Captan
Acaricidas	Clorobenzilato, Dinoseb, Paration

FONTE: OPAS (1996)

FIGURA 1 - DISTRIBUIÇÃO DA PRODUÇÃO MUNDIAL DE AGROTÓXICOS, SEGUNDO SUA APLICAÇÃO



FONTE: Buckingham Research Group.

Os agrotóxicos atuam no controle de diversas pragas, facilitando o cultivo dos gêneros agrícolas. Entretanto, tornam-se perigosos para o meio ambiente, especialmente por apresentarem elevado caráter tóxico e, em muitos casos, serem persistentes no meio ambiente, podendo permanecer por vários meses ou anos (Rodrigues et al., 2005).

Como uma parcela significativa dos pesticidas é biotransformada através do metabolismo dos microrganismos, muitas vezes substâncias mais tóxicas do que as espécies iniciais podem ser produzidas (Cabral et al., 2003). Adicionalmente, estas formas químicas podem ser biomagnificadas, acarretando grandes alterações nos diversos níveis tróficos, manifestando, em determinados casos, efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Younes et al., 2000).

As contaminações por pesticidas podem ocorrer de forma direta ou indireta (Anvisa, 2005). A primeira ocorre pela excessiva exposição de quem trabalha com estes compostos, enquanto que a contaminação indireta é resultado da exposição acidental aos agrotóxicos, da contaminação do ambiente por resíduos industriais, de aplicações pouco criteriosas ou ainda, através da contaminação residual dos alimentos.

Observando-se de forma mais criteriosa o processo de contaminação por agrotóxicos, a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam o efetivo tratamento destas substâncias se mostra emergencial, reduzindo assim os níveis de contaminação dos recursos naturais (Manahan, 1994).

Embora seja possível perceber um uso mais racional dos agrotóxicos nos últimos anos (Cabral et al., 2003), estima-se que a aplicação dos agrotóxicos na agricultura ainda responde pela grande maioria dos casos de contaminação das águas superficiais e subterrâneas (Dombeck et al., 2001).

A própria disposição dos pesticidas, cujas validades foram ultrapassadas, ou que não tem mais utilidade, é um problema difícil de resolver. A disposição inadequada dos agrotóxicos, em lixões ou em estoques nas propriedades rurais, pode gerar focos de contaminação das águas subterrâneas (Fallman et al., 1999, Ghauch et al., 2001).

Vários tipos de agrotóxicos foram empregados durante as últimas décadas para combater a enorme quantidade de pestes, que causam danos irreparáveis para

a agricultura e para a saúde humana. Estes compostos e seus resíduos contaminam solos, águas superficiais e subterrâneas, além de alimentos. Em muitos casos, os agrotóxicos são organoclorados ou organofosforados, os quais apresentam grande persistência no meio ambiente e absorção pelo nosso organismo (Carson, 1962) causando uma série de problemas à saúde e à segurança humana (Ballesteros et al., 2004).

O incremento da utilização dos agrotóxicos implica no aumento da sua produção industrial, o que evidencia mais uma fonte de contaminação associada ao tratamento e destino de resíduos industriais contendo, não só os pesticidas, mas também inúmeros intermediários da sua produção (Kipopoulou et al., 2004).

Brasil é o quarto maior consumidor de pesticidas do planeta (Anvisa, 2005), especialmente de herbicidas. Levando-se em consideração a importância da agricultura e da indústria de agrotóxicos para a economia nacional, a possibilidade de se proibir ou restringir severamente o uso destas substâncias é bastante improvável. Assim, a implementação de tecnologias que permitam uma eficiente remediação de resíduos e sítios contaminados se mostra extremamente relevante.

No contexto nacional, espécies organocloradas merecem especial atenção, uma vez que são amplamente utilizadas no cultivo de gêneros agrícolas importantes para a economia nacional. Desta forma, o seu aparecimento como contaminantes ambientais é bastante freqüente.

2.2.1 Agrotóxicos Organoclorados

Grande parte das nações do mundo proibiu o uso de muitos compostos organoclorados, devido principalmente a características impactantes sobre o meio ambiente. E apesar de terem sido proibidos em algumas nações já durante a década de 1970, ainda hoje resíduos de DDT e outros pesticidas organoclorados podem ser detectados em água, sedimentos e na biota aquática, em várias regiões do planeta (Sapozhnikova et al., 2004).

Os compostos organoclorados têm sido considerados os grandes responsáveis pelos problemas de contaminação ambiental, principalmente em razão da sua elevada toxicidade, difícil degradação natural e extrema persistência, tendendo a biomagnificar na cadeia trófica (Janda et al., 2004, Esposito et al., 1998).

Em locais de aplicação freqüente, pesticidas deste tipo são encontrados em quantidade suficiente como para proporcionar a contaminação das águas (Brillas et al., 2003).

No Brasil, a proibição destas substâncias foi motivo de grande debate, principalmente no congresso nacional, envolvendo ambientalistas e representantes da bancada ruralista. Por motivos econômicos, o projeto de Lei n.º 713/99, que visava a proibição do seu uso em todo o território nacional, não foi aprovado.

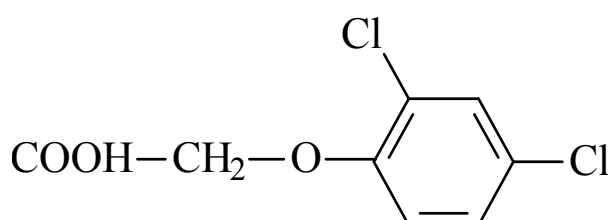
Quando em concentrações superiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, espécies organocloradas proporcionam sabor e odor desagradável na água (Aksu et al., 2004), além de efeitos adversos no meio ambiente (Olaniran et al., 2001).

Dentre os compostos organoclorados especial destaque deve ser dado ao ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), herbicida intensamente utilizado para o controle de ervas daninhas em áreas agrícolas e jardins residenciais.

2.2.2 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), cuja estrutura é apresentada na Figura 2, é um herbicida organoclorado, derivado do ácido fenóxiacético (OPAS, 1997). É amplamente utilizado para o controle de plantas de folha larga, sendo empregado em plantações de arroz, milho, sorgo e cana de açúcar (Campos et al., 2003, Aksu et al., 2004). O seu baixo custo e elevada seletividade são os dois principais fatores que tornam o uso do 2,4-D muito comum no controle de plantas indesejadas (Aksu et al., 2004).

FIGURA 2 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO



O 2,4-D pertencente ao grupo dos agrotóxicos de ação auxínica, compostos reguladores do crescimento vegetal que interferem no alongamento celular. A aplicação destes compostos induz ao crescimento desordenado dos tecidos celulares, causando enrolamento e curvatura do caule e nervuras e provocando o murchamento, a clorose e a queda das folhas. Finalmente, ocorre o rompimento do caule e dos tecidos de condução, interrompendo-se o fluxo de nutrientes na planta, provocando a morte das células devido à falta de alimento (Vidal & Merotto, 2001).

Os compostos de ação auxínica foram estudados primordialmente em 1880, relacionando sua ação com o fenômeno de fototropismo, ou seja, o crescimento das plantas em direção a luz. O 2,4-D, juntamente com outras auxinas sintéticas (como o ácido 2,4-dimetil-cloro-fenoxiacético), tiveram sua capacidade herbicida testada somente após o início do século passado, sendo registrado para o uso agrícola somente em 1946 (Vidal & Merotto, 2001).

Sua primeira formulação comercial foi chamada de U46[®] (Figura 3), forma reduzida para “Unkrautvernichtungsmittel”, que significa hormônio destruidor de plantas daninhas, sendo desenvolvida pela BASF A.G.[®] e comercializado ainda nos dias de hoje (Atualidades Agrícolas BASF, 1996).

Considerado composto extremamente tóxico sua elevada solubilidade, reduzida biodegradabilidade e bioacumulação nos diferentes níveis tróficos, potencializa significativamente seu caráter tóxico (Aksu et al., 2004).

Recentemente, a Agência Ambiental Americana classificou o 2,4-D como suspeito de interferir no sistema endócrino (Horikoshi et al., 2003). Em algumas regiões onde este herbicida é aplicado freqüentemente, a incidência de determinados tipos de câncer aumentou significativamente, sendo relacionados com a sua utilização (Teixeira et al., 2004).

FIGURA 3. PROPAGANDA DA PRIMEIRA FORMULAÇÃO COMERCIAL DO 2,4-D DESENVOLVIDA PELA BASF A.G.®



FONTE: Atualidades Agrícolas BASF, 1996

Em muitos casos, os processos de degradação natural do 2,4-D gera compostos como o 2,4-diclorofenol (Vroumsia et al., 2005), que apresenta toxicidade maior do que o próprio pesticida (Cabral et al., 2003). Em contrapartida, processos de descloração diminuem a toxicidade, possibilitando a geração de produtos biodegradáveis (Tsyganok e Otsuka, 1998).

Os órgãos de proteção ambiental de vários países do mundo desenvolveram estudos para avaliar os efeitos dos agrotóxicos sobre o meio ambiente, estudos a partir dos quais foram estabelecidos limites permissíveis. A União Européia, por exemplo, estabeleceu concentrações máximas para um pesticida individual e subprodutos relacionados em 0,1 e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente, em água para consumo humano (Diretiva 80/778, 1980). Para águas superficiais, o limite foi estabelecido entre 1 e 3 mg L⁻¹ (Ballesteros et al., 2004).

2.3 TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO AGROTÓXICOS

2.3.1 Resíduos Industriais

De forma geral, resíduos industriais costumam ser tratados recorrendo-se a rotinas convencionais, dentre as que destacam processos biológicos fundamentados em sistemas de lodos ativados, lagoas facultativas e sistemas anaeróbios. Infelizmente, o caráter não biodegradável dos agrotóxicos faz com que processos deste tipo apresentem uma baixa eficiência de degradação (Esposito et al., 1998, Hügül, 1999). Com bastante frequência, a toxicidade dos agrotóxicos também provoca danos no consórcio de microrganismos (Chiron et al., 1999), desagregando os flocos e desativando completamente o sistema.

Adicionalmente, é importante salientar que, mesmo em casos em que uma importante remoção biológica de pesticidas é relatada, há necessidade de se considerar que uma importante parcela da carga removida poder ter sido volatilizada ou adsorvida na biomassa, a qual apresenta uma elevada capacidade de absorção. Neste último caso o sistema biológico atua como sistema físico, levando à geração de lodos contaminados, que devem ser dispostos com especial atenção.

Nos últimos anos, sistemas de bioremediação envolvendo processos de *landfarming* vêm se tornando bastante populares, principalmente na remediação de sítios contaminados. Entretanto, o uso de culturas de organismos nativos ou artificialmente desenvolvidos apresenta alguns inconvenientes, dentre os que se contam: elevada especificidade dos microrganismos, incompleta metabolização dos substratos, dificuldade na manutenção do filme biológico, e baixa taxa de sobrevivência dos organismos frente aos poluentes, que costumam ser bastante impactantes (Huston et al., 1999).

Processos de incineração podem ser utilizados, não só para destruição de resíduos contendo agrotóxicos, mas também para remediação de solos contaminados. Entretanto, processos conduzidos de maneira inadequada podem levar à geração de subprodutos de potente efeito carcinogênico (ex. dioxinas e furanos), o que faz com que, embora eficiente, a sua utilização seja motivo de muita resistência (Stanmore, 2004). Adicionalmente, a construção e operação de incineradores costuma ser bastante onerosa, o que inviabiliza a instalação de

pequenas unidades no interior das indústrias. Desta forma resíduos devem ser transportados até instalações de grande porte, o que eleva ainda mais o custo de tratamento (Richardson, 1998).

Processos fundamentados em fotólise também têm sido empregados para o tratamento de agrotóxicos. Infelizmente, a eficiência quântica dos processos costuma ser bastante reduzida, assim como a capacidade de mineralização dos substratos em questão (Huston et al., 1999, Chu et al., 2004).

Nas grandes industriais do país, resíduos contendo agrotóxicos e subprodutos são tratados por meio de rotinas bastante variadas. A Bayer S.A. no Rio de Janeiro, por exemplo, incinera a maior parte dos seus resíduos (Bayer, 2006), enquanto que a Milênia Agro Ciências S.A. no Paraná, utiliza um sistema que integra precipitação/floculação com tratamento biológico fundamentado em sistema de lodo ativado. Como polimento final utiliza-se um sistema de filtração com carvão ativo (Milênia, 2006).

2.3.2 Resíduos na Agricultura

Após uma década de forte trabalho para a conscientização dos produtores rurais, tornou-se hábito comum entre os agricultores a tríplice lavagem das embalagens dos pesticidas, com a utilização posterior destas águas para aplicação nas culturas.

Por outra parte, a lavagem dos pulverizadores (Figura 4) costuma gerar volumes relativamente grandes de água contaminada, resíduo este que não apresenta nenhuma aplicação relevante. Assim, mesmo que os fornecedores de produtos deste tipo recomendem um tratamento dos resíduos, grande parte desta água é descartada no meio ambiente. Para 2,4-D, por exemplo, a proposta de tratamento envolve lavagem das aparelhagens com álcali e posterior adsorção em carvão ativado. O fato deste processo ser demorado e dispendioso, faz com que a adesão por parte dos produtores seja extremamente baixa.

FIGURA 4 - APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁREA AGRÍCOLA



FONTE: Lacir Klein

2.4 NOVAS PROPOSTAS DE TRATAMENTO

Com os graves problemas apresentados pelos processos empregados no tratamento dos agrotóxicos, é urgente o desenvolvimento de alternativas efetivamente eficientes, de baixo custo, de fácil implementação e operação, para a remoção da carga orgânica presente nos efluentes industriais e águas de lavagem dos pulverizadores empregados na agricultura.

Diversas tecnologias que levam em consideração a resistência das estruturas orgânicas e os grandes volumes de efluente gerados vêm sendo estudadas, podendo se destacar: processos eletroquímicos (Quan et al., 2004), radiação gama do Cobalto-60 (Campos et al., 2003), ozonização (Chu et al., 2004), irradiação com raios-X (Trebse et al., 2003), combinação de processos de ozonização e radiação gama (Drzewicz et al., 2004).

Entretanto, muitos problemas são encontrados para a efetiva degradação dos pesticidas através destes processos, sendo que, muitas vezes a completa mineralização destes não é conseguida, implicando na geração de subprodutos muitas vezes mais tóxicos do que o próprio agrotóxico (Peller e Kamat, 2005). O estudo de novas tecnologias para a remediação destes compostos é, portanto, cada vez mais necessária.

Uma alternativa que tem se mostrado bastante promissora está representada pelos processos oxidativos avançados (POA), processos de oxidação baseados na geração de compostos radicalares de elevada capacidade oxidativa, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$, $E^0 = 2,8 \text{ V}$).

Devido a sua inespecificidade, o radical hidroxila reage com uma grande variedade de compostos, conseguindo em grande parte dos casos a sua completa mineralização (Al Momani et al., 2004, Horng et al., 2004). Em outros casos, a fragmentação de substâncias recalcitrantes leva a geração de compostos de maior biodegradabilidade (Sarria et al., 2002, Tezcanli-Guyer et al., 2004), o que sugere uma elevada potencialidade dos POAS como sistemas de pré-tratamento.

2.4.1 Processos Oxidativos Avançados

A geração de radicais hidroxila pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea, com ou sem assistência de sistemas de irradiação. Um resumo dos processos mais importantes é apresentado na Tabela 2.

A aplicabilidade de catalisadores em processos heterogêneos orientados à degradação de compostos orgânicos vem sendo amplamente estudada a quase 3 décadas. Desde então, vários materiais semicondutores foram testados, dentre os quais destacam os óxidos de titânio e zinco (TiO_2 e ZnO).

A utilização de semicondutores em solução, no entanto, necessita de um processo de remoção das partículas ao final do tratamento, o que eleva o custo da aplicação (Hu, 2005). Por outro lado, quando imobilizados, estes apresentam perdas sensíveis de eficiência (Chiron et al., 1999).

QUADRO 2 - SISTEMAS MAIS ESTUDADOS PARA A GERAÇÃO DE RADICAIS HIDROXILA

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{HO}^\cdot$	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV/ H_2O_2	Eletroquímico
ultra-som	$\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$	Fotoeletroquímico	
$\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou Vis			

Por sua vez, os sistemas baseados em processos eletroquímicos, apesar de se mostrarem eficientes no tratamento de poluentes orgânicos (Song-Hu e Xiao-Hua, 2005, Tauchert et al., 2006), necessitam da aplicação de potencial externo, o que também contribui com significativos acréscimos no custo do tratamento.

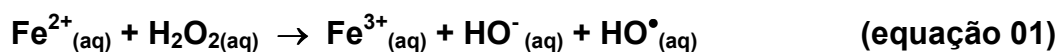
Processos em fase homogênea talvez sejam os de maior viabilidade econômica, especialmente aqueles que empregam reagentes de baixo custo e que prescindem de energia elétrica ou radiação.

Embora permitam cinéticas de degradação bastante favoráveis para inúmeros compostos orgânicos, o sistema UV/H₂O₂ (Tiburtius et al., 2005) e os processos fundamentados na geração de ozônio (Kubesh et al., 2005), apresentam os inconvenientes antes salientados. Isto é, necessidade de fontes externas de energia, o que irremediavelmente eleva o custo do tratamento.

2.4.1.1 Processos envolvendo Feⁿ⁺

2.4.1.1.1 Sistema Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados, um dos mais promissores é o baseado na reação de Fenton. Descrito pela primeira vez em 1894, o processo consiste na geração de radical hidroxila, a partir da reação entre íons ferrosos (Fe²⁺) e H₂O₂ (Equação 01), cuja velocidade de reação é de 70 L mol⁻¹ s⁻¹. (Neyens e Baeyens, 2003)



A reação gera um equivalente radicalar para cada molécula de peróxido de hidrogênio decomposta. Por se tratar de um processo operacionalmente simples, a sua aplicabilidade é bastante ampla, podendo ser empregado para o tratamento de efluentes de plantas industriais do ramo têxtil (Rodriguez et al., 2002), papelero (Torrades et al., 2003, Helmy et al., 2003), farmacêutico (Martinez et al., 2004), de revelação de placas de raios-X (Stalikas et al., 2001), áreas contaminadas com resíduos de combustíveis (Tiburtius et al., 2005), dentre outros.

Reações do tipo Fenton podem ocorrer também a partir da reação do H_2O_2 com íons férricos (equação 02). Embora possível esta reação apresenta menor velocidade de decomposição do H_2O_2 ($k = 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), o que, conseqüentemente, retarda a oxidação de compostos orgânicos (Neyens e Baeyens, 2003).



O sistema apresenta como principal inconveniente à necessidade do controle do pH em valores inferiores a 4,0. Esta reduzida faixa operacional de trabalho é principalmente orientada a se evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos (Neyens e Bayens, 2003, Pérez et al., 2002), podendo, entretanto, ser significativamente estendida com o uso de formas suportadas de ferro II e III (Feng et al., 2006).

Embora diversos estudos relatam o sistema Fenton como alternativa simples e eficiente para a degradação de poluentes recalcitrantes, a sua capacidade de mineralização é reduzida (Gutowska et al., 2006).

2.4.1.1.2 Sistema foto-Fenton

A capacidade degradativa do processo Fenton pode ser sensivelmente aumentada quando este é fotoassistido. Esse incremento é conseguido com a aplicação de radiação tanto na região espectral que compreende o ultravioleta como o visível. A excitação proporcionada pela radiação permite a transferência de um elétron da água para o íon férrico, regenerando o íon ferroso, e gerando um radical hidroxila (equação 03), portanto podemos ter a geração de dois radicais. Os íons ferrosos regenerados podem por sua vez reagir novamente com o H_2O_2 .



Em função da homogeneidade do sistema e de sua elevada eficiência, o sistema foto-Fenton é talvez uma das alternativas mais eficazes e viáveis para o tratamento de efluentes em grande escala. Aliada a possibilidade do emprego de radiação solar, fato este cada vez mais estudado e aproveitado, já que podem ser

empregados ligantes, como oxalato, cujos compostos de coordenação apresentam faixas de absorção de energia ainda mais amplas (Jeong et al., 2004).

Apesar de mais lenta a fotoredução dos íons férricos viabiliza a ocorrência de reações mediadas por ferro III. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado a sistemas de liberação continuada de íons, fundamentada em reações controladas pelo pH do meio ou de processos fotoquímicos (Chou e Huang, 1999 Feng e Nansheg, 2000), os quais vem sendo empregados para o tratamento de poluentes.

Um exemplo de sistema fundamentado na liberação constante de íons em solução é o processo eletroquímico conhecido como eletro-Fenton, que emprega eletrodos de sacrifício para a liberação de íons ferrosos ou férricos controlada por meios potenciométricos (Brillas et al., 2002, Ventura et al., 2002, Brillas et al., 2003, Qiang et al., 2003).

2.4.1.1.3 Processo redutivo empregando ferro metálico.

Apesar dos POAs se mostrarem eficientes para a degradação de uma gama bastante ampla de substâncias, estes enfrentam dificuldades na degradação de compostos que apresentam centros deficientes de elétrons (Pereira et al., 2005).

Compostos resistentes aos processos oxidativos, no entanto, podem ser tratados por processos redutivos, por exemplo, sistemas fundamentados no uso de ferro metálico. Com potencial de oxidação de 0,44V ($\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, Atkins, 2001), ferro metálico tem mostrado eficiência na degradação de contaminantes ambientais (Deng et al., 2000), o que, aliado ao seu baixo custo, torna promissora a sua utilização em sistemas de tratamento de resíduos.

Estudos desenvolvidos por diversos grupos de pesquisa demonstram a efetiva aplicabilidade deste processo para o tratamento de diversos poluentes, dentre os que se contam metais tóxicos (Lo et al., 2006), nitratos e compostos nitroaromáticos (Oh et al., 2003), azo corantes (Zhang et al., 2005, Souza e Peralta-Zamora, 2005), compostos triazínicos (Ghauch e Suptil, 2000, Dombeck et al. 2001), tetracloreto de carbono (Helland et al., 1995, Johnson et al., 1998), tricloroetileno (Liu et al., 2006), DDT (Sayles et al., 1997, Eggen e Majcherczyk, 2006), bifenilas policloradas (Chuang et al, 1995), agrotóxicos organofosforados (Doong e Chang, 1998) e organoclorados (Ghauch, 2001, Volpe et al., 2004).

Nestes processos, a transferência de elétrons ocorre diretamente para as moléculas degradadas, quando estas apresentam potenciais de redução compatíveis com a reação de oxidação do ferro. Compostos clorados apresentam potenciais de redução que variam entre +0,5 e +1,5 V (Matheson e Tratnyek, 1994), o que, em princípio, viabiliza a sua desalogenação mediada por ferro metálico.

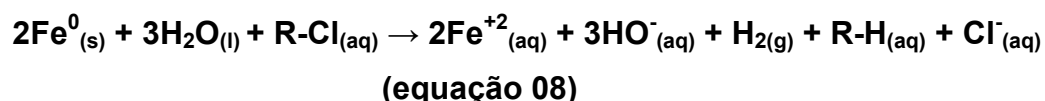
Arnold (2000) sugere um mecanismo para a reação de redução, no qual a transferência dos elétrons ocorre diretamente para os contaminantes. Naturalmente, o processo é regido por reações que ocorrem na interface entre a superfície do metal e a solução (Roy et al., 2003), envolvendo as seguintes etapas:

1. Adsorção do poluente em sítios ativos na superfície do metal.
2. Transferência dos elétrons do metal.
3. Dessorção dos produtos reduzidos.

A primeira observação do processo de redução de contaminantes foi estudada por Sweeny em 1979, acompanhando a remoção de cloro de vários compostos clorados (Dombek et al., 2001). Esta reação é descrita de forma geral através das equações 04-07, propostas por Monson (1998).



Resumidamente temos:

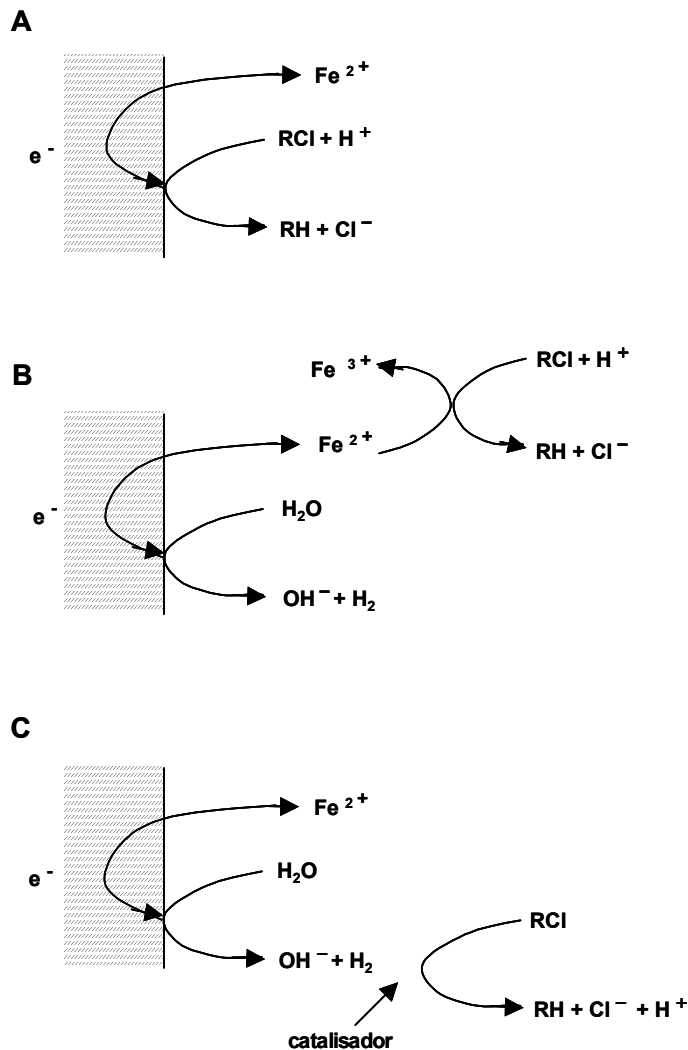


As reações de descloração (Figura 5 A) podem ocorrer diretamente na superfície, através de duas vias principais. A hidrogenólise, ou seja, a transferência seqüencial de um elétron, removendo o cloro e adicionando um átomo de hidrogênio provindo de uma molécula de água, ou através da β -substituição, que permite a

transferência de dois elétrons e a remoção de dois átomos de cloro (Loraine et al., 2001, Arnold et al., 2000).

Outras duas reações de transferência eletrônica podem ocorrer no meio reacional. Uma, resultado da oxidação dos íons ferrosos (Fe^{2+}) a férricos (Fe^{3+}) (Figura 5 B), e outra mediada por H_2 (Figura 5 C), que surge da corrosão do Fe metálico pela água ou íons hidrônio. Entretanto, ambas apresentam um papel bem menos expressivo que a reação direta do poluente com o ferro metálico (Choe et al., 2004, Westerhoff et al., 2003, Janda et al., 2004).

FIGURA 5 - REAÇÕES POSSÍVEIS NA SUPERFÍCIE DO FERRO METÁLICO



FONTE: Matheson e Tratnyek, 1994

O processo redutivo é empregado tanto para a remoção *in situ* de poluentes em águas subterrâneas, por exemplo, através de barreiras reativas semipermeáveis (Baird, 2002), como para a remediação de efluentes contaminados em estações de tratamento (Westerhoff et al., 2003).

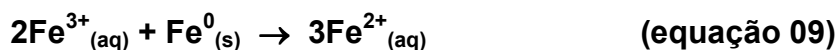
O processo redutivo representa uma alternativa bem interessante, especialmente do ponto de vista econômico, em relação a descontaminação de águas subterrâneas e solos. Enquanto o tratamento habitual de solos envolve a remoção seguida de incineração, o tratamento de águas implica a sua retirada por bombeamento e o tratamento por processos convencionais, tecnologias estas bastante onerosas (Shea et al., 2004, Bartzas et al., 2006). As barreiras semi-permeáveis, apesar de não levarem a completa degradação dos poluentes, permitem a transformação destes em substâncias menos impactantes ao meio ambiente.

2.4.1.1.4 Processo redutivo-oxidativo

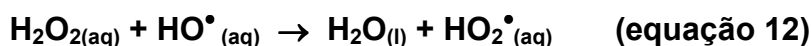
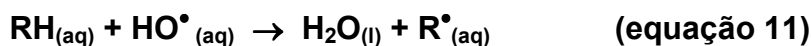
Aliado às vantagens do processo redutivo, o emprego de ferro como fonte de elétrons proporciona a liberação constante de íons ferrosos em solução (Tang et al., 1996), que por sua vez podem fundamentar reações do tipo Fenton, possibilitando um espetacular incremento na capacidade degradativa do sistema.

Diversas são as reações que podem ocorrer em solução, e a presença abundante de espécies redutoras e oxidantes no meio permite que a matéria orgânica sofra diversos ataques, levando a sua fragmentação e permitindo a mineralização dos poluentes.

A elevada eficiência dos processos baseados em reações inicialmente redutivas, com posterior processo de oxidação, mesmo para compostos que não sofrem nenhum tipo de transformação quando em ambiente redutor, está em grande parte sustentado pela elevada geração de radicais hidroxila no meio, fruto do processo Fenton, suportado não somente pela liberação de íons ferrosos provenientes da reação 08, mas também advindas da redução dos íons férricos através da reação com o ferro metálico, conforme a equação 09 (Bremner et al., 2005). Adicionalmente a reação entre moléculas de H_2O_2 e ferro metálico, descritas na equação 10, pode também ocorrer (Liao et al., 2003).



Embora seja admitido que os radicais hidroxila reajam majoritariamente com a matéria orgânica presente no meio (Czaplicka, 2005), conforme a equação 11 ($k = 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a reação com H_2O_2 também é possível (equação 12, $k = 3,3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ocorrendo assim o rápido consumo do peróxido de hidrogênio (Neyens e Bayens, 2003).



Essas perdas podem ser reduzidas, se estudos para a otimização das condições de tratamento forem realizados. A relação entre a concentração de matéria orgânica e H_2O_2 deve ser observada (Raja et al., 2005), bem como a otimização do pH do meio reacional (Matheson e Tratnyek, 1994).

O grande desafio dos processos baseados na reação de Fenton consiste em controlar a quantidade de ferro em solução, respeitando a Resolução CONAMA nº 357 de 2005, que limita a quantidade de ferro solúvel a 15 mg L^{-1} , para descarte no meio ambiente

Por se tratar de um processo heterogêneo, é indispensável o contato entre as moléculas do contaminante e a superfície do Fe (Chen et al., 2001, Tratnyek et al., 2001, Keum et al., 2004, Tang et al., 1996). Portanto, o processo, é extremamente influenciado pela geração e presença de espécies que possam se depositar na superfície do Fe, passivando-o. Desta forma, óxidos de ferro que se formam no decorrer da reação muitas vezes causam perdas significativas no rendimento do processo de degradação (Tratnyek et al., 2001). Nestes casos, a lavagem da superfície do metal se faz necessária, de modo a remover os óxidos de ferro ou outros compostos ali depositados (Slater et al., 2002).

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho consistiu em estudar a potencialidade dos processos fundamentados na utilização de ferro metálico (Fe^0), em relação à degradação de espécies organocloradas de relevância ambiental (clorofenóis e ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O trabalho foi organizado em três etapas, de maneira a se atender os objetivos específicos descritos a seguir:

1. Avaliar a potencialidade de sistemas operados no modo redutivo, utilizando-se lâ de aço comercial como fonte de ferro metálico.
2. Avaliar a potencialidade de sistemas oxidativos do tipo Fenton, operados com ferro metálico na presença de peróxido de hidrogênio.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

Inicialmente, objetivando otimizar as condições experimentais e avaliar a eficiência de degradação de cada processo estudado, *p*-clorofenol foi utilizado como substrato modelo.

Com base nestes estudos preliminares os sistemas de melhor desempenho foram selecionados, estudando-se a sua capacidade de degradação frente a *o*-clorofenol e ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D).

Com exceção de alguns casos particulares, todos os estudos de otimização foram conduzidos por sistemas de planejamento fatorial de experimentos.

A degradação de cada um dos substratos em estudo foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa, enquanto que na identificação de intermediários de degradação foi utilizada cromatografia de troca iônica.

4.2 REAGENTES

Clorofenóis (Vetec) e 2,4-D (Sigma) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio, em soluções aquosas de 10 a 100 mg L⁻¹.

Como fonte de ferro metálico foram utilizadas fibras de lã de aço comerciais, cujo único pré-tratamento consistiu na lavagem com H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. O ferro metálico em pó (Vetec, pureza 99%) não sofreu qualquer tipo de pré-tratamento.

Metanol grau cromatográfico (Mallinckrodt) foi utilizado na fase móvel empregada na análise cromatográfica.

Os demais reagentes utilizados (ácido, bases, solventes e sais) foram todos de grau analítico.

4.3 METODOLOGIA DE TRATAMENTO

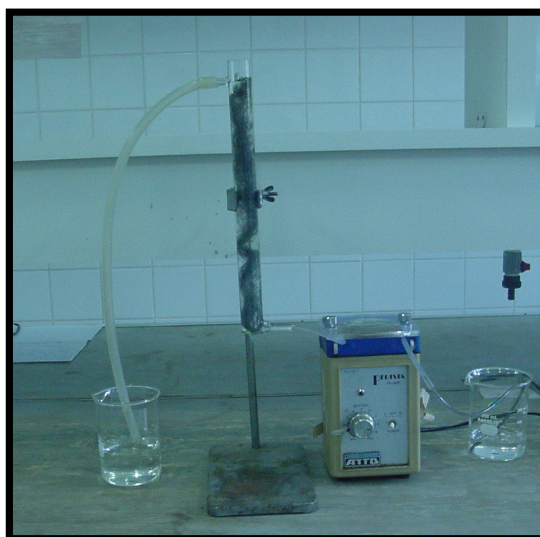
Os tratamentos propostos foram aplicados em quatro configurações diferentes, de acordo com as descrições apresentadas a seguir:

4.3.1 Degradações Envolvendo Fibras de Aço

Os primeiros estudos de degradação foram realizados na forma de processo contínuo, utilizando-se um reator de 100 mL de capacidade, em forma de coluna, recheado com fibras comerciais de lã de aço (Figura 6). As soluções contendo os substratos em estudo foram bombeadas através do reator com ajuda de uma bomba peristáltica, com vazão entre 8 e 17 mL min⁻¹.

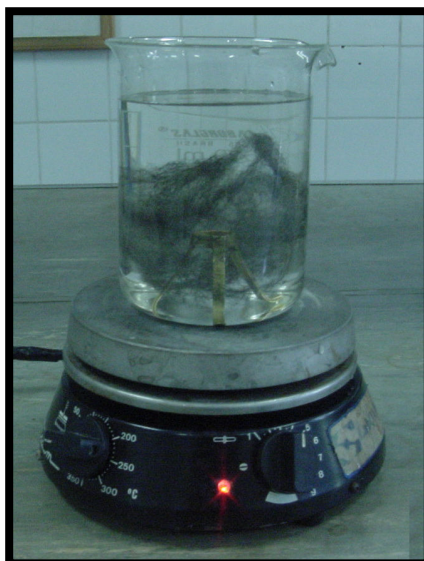
Estudos em sistema de batelada também foram realizados, utilizando-se um recipiente de vidro de 500 mL de capacidade e agitação magnética (150 rpm), conforme Figura 7.

FIGURA 6 - REATOR DE FLUXO CONTÍNUO COM CAPACIDADE PARA 100 mL



FONTE: o autor

FIGURA 7 - REATOR EM BATELADA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA E CAPACIDADE PARA 500 mL



FONTE: o autor

4.3.2 Degradações Envolvendo Ferro em Pó

Nestes estudos, foram utilizados dois sistemas operando em batelada.

O primeiro consistiu de um recipiente de vidro com 500 mL de capacidade agitado mecanicamente (150 rpm), conforme apresentado na Figura 8. Os estudos foram realizados na ausência de radiação, e sob radiação solar direta e difusa, possibilitada através da utilização de um coletor solar desenvolvido no nosso grupo de pesquisa.

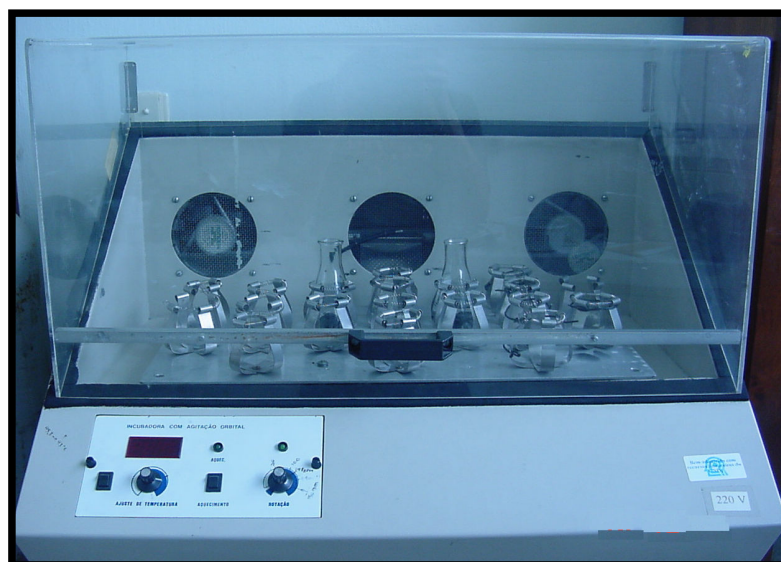
O segundo consistiu de recipientes de vidro de 125 mL de capacidade, mantidos em agitação orbital (150 rpm) com ajuda de uma mesa de agitação (Figura 9). Neste caso, os estudos de degradação foram conduzidos na ausência de radiação.

FIGURA 8 - REATOR EM BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA E CAPACIDADE PARA 500 mL



FONTE: o autor

FIGURA 9 – SISTEMA DE AGITAÇÃO ORBITAL COM REATOR EM BATELADA DE CAPACIDADE PARA 125 mL



FONTE: o autor

Em todos os casos, as amostras tiveram o seu pH corrigido para valores otimizados, sendo adicionadas de fibras de lã de aço (ou ferro metálico em pó) em quantidades também previamente otimizadas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE FERRO METÁLICO

Amostras comerciais de lâ de aço e de ferro em pó foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando-se um espectrômetro de energia dispersiva Shimadzu, modelo EDX-700. As análises foram gentilmente realizadas pela professora Isabel Maretti Silveira Bueno, no Instituto de Química da UNICAMP.

4.5 CONTROLE ANALÍTICO

Para avaliação da eficiência de degradação dos processos em estudo, alíquotas foram coletadas em intervalos convenientes, tipicamente a cada 5 min, e submetidas a controle analítico utilizando-se as técnicas descritas a seguir:

4.5.1 Análise Cromatográfica

A quantificação dos substratos em estudo foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se um cromatógrafo LC-10AD Shimadzu e condições adaptadas de Drzewicz et al. (2004) e Ilisz et al. (2002). Foi utilizada uma coluna de fase C-18 (Hypersil®) com 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, contendo partículas com diâmetro médio de 5 μm . O detector espectrofotométrico (SPD-10A Shimadzu) foi ajustado para monitoramento em 225 nm. Nos estudos envolvendo clorofenóis e intermediários, a fase móvel foi constituída de água Milli-Q e Metanol, na proporção 1:1 (v/v). Nos estudos envolvendo 2,4-D, a fase móvel foi constituída por 35% (v/v) de água Milli-Q e 65% (v/v) de metanol. Ambas fases móveis foram acidificadas com H_3PO_4 0,01% (v/v). Curvas analíticas individuais foram elaboradas para todos os estudos, observando-se limites da quantificação de 0,5 mg L^{-1} para clorofenóis e de 0,1 mg L^{-1} para 2,4-D. Desvios típicos da ordem de 2% foram observados em todas as determinações.

Intermediários de reação também foram investigados por cromatografia líquida de troca iônica, utilizando-se o cromatógrafo LC-10AD com amostrador automático SIL 10A. Foi utilizada uma coluna de troca iônica Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm), precedida por pré-coluna Cátion-H, condicionada em forno de aquecimento CTO-10A a temperatura de 40°C. O detector espectrofotométrico SPD-

M10A foi fixado em 230 nm. Como fase móvel foi utilizada uma solução de H_2SO_4 8 mmol L^{-1} , numa vazão de 0,6 mL min^{-1} . Para todos os compostos estudados foram realizadas curvas analíticas individuais, sendo observados limites de quantificação da ordem de 0,5 mg L^{-1} .

4.5.2 Espectroscopia de Absorção na Região UV-Vis

O perfil espectroscópico das amostras foi monitorado entre 190 e 820 nm, utilizando-se espectrofotômetro HP 8452A e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

4.5.3 Determinação de Fe^{n+}

As determinações de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas por espectroscopia UV-vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e o-fenantrolina (APHA-3500 - Fe D, 1995). O teor de Fe^{2+} é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe^{3+} é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina, formando um composto intensamente colorido que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica, elaborada com sulfato ferroso amoniacal na faixa de concentração compreendida entre 0,4 e 4 mg L^{-1} .

4.5.4 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

O teor de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi determinado espectroscopicamente, utilizando metodologia modificada a partir de procedimentos descritos por Oliveira et al. (2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio, verificando-se uma faixa linear de trabalho compreendida entre 20 e 400 mg L^{-1} e desvios padrão típicos da ordem de 2 mg L^{-1} .

4.5.5 Determinação de Espécies Fenólicas Totais

A determinação de espécies fenólicas foi realizada por espectroscopia UV-Vis, segundo metodologia padrão (APHA-5550B, 1995). O método se fundamenta na reação de oxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-Ciocalteu (ácidos tungstofosfórico e molibodofosfórico), em tampão carbonato-tartarato, com formação de um complexo com absorção máxima em 700 nm. Fenol foi utilizado como padrão de calibração, obtendo-se curvas analíticas lineares na faixa compreendida entre 1 e 80 mg L⁻¹ e desvios padrão típicos da ordem de 8 %.

4.5.6 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado em oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO₂ por espectroscopia infravermelho. Curvas analíticas foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5 a 500 mg L⁻¹. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 5 e 500 mg L⁻¹. Nesta determinação, desvios padrão típicos da ordem de 2 % foram observados.

4.5.7 Avaliação de Toxicidade

A toxicidade dos compostos estudados, bem como das soluções tratadas em diferentes tempos de reação, foi monitorada através do acompanhamento da germinação e do crescimento da raiz de sementes de alface (*Latuca sativa*), de acordo com procedimento adaptado de Rathbun (1996).

Em cada estudo, 10 sementes de alface foram distribuídas sobre papel de filtro, condicionado em placa de Petri, e deixadas em contato durante 4 dias com 5 mL da solução teste, a temperatura de 24 °C. Após este período de incubação o comprimento das raízes foi medido e comparado com o de sementes incubadas na ausência de agente estressante.

4.5.8 Determinação de Oxigênio Dissolvido

Durante os processos de degradação, o consumo de oxigênio dissolvido (OD) foi monitorado por meio de um sensor para oxigênio dissolvido Schot.

4.5.9 Fluxo de Radiação

A intensidade da radiação solar foi monitorada com o auxílio de um radiômetro Comedico, modelo CosmoLux UVAtest 3000, que avalia a região espectral entre 300 e 400 nm.

4.6 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Os resíduos gerados durante a realização deste trabalho foram ou ainda serão tratados convenientemente através de processo redutivo-oxidativo, e então descartados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE FERRO METÁLICO

Inicialmente, quatro diferentes marcas comerciais de fibras de aço foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, encontrando-se os resultados apresentados na Tabela 1. Com exceção da amostra Buchinox[®], que apresentou concentração de ferro de somente 66% e teores elevados de cromo e níquel, observou-se grande homogeneidade na composição das amostras analisadas, com óbvia predominância de ferro (> 98%) e baixas concentrações de outros importantes componentes do aço (ex. manganês e carbono).

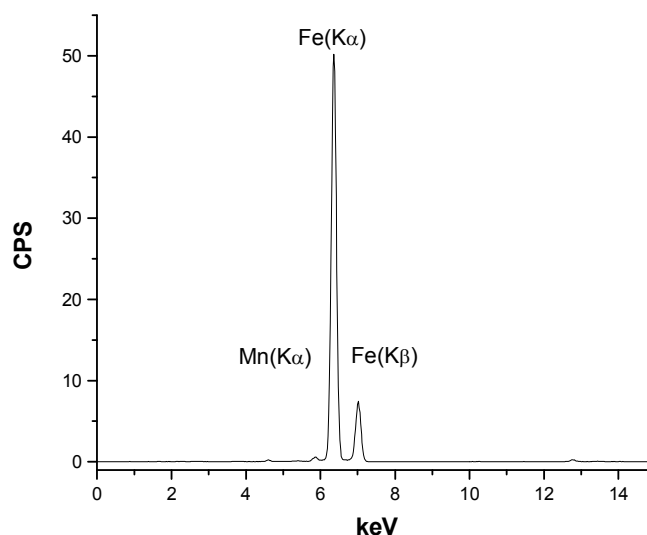
Por questões de coerência com os propósitos ambientais do trabalho a marca Buchinox[®] foi desconsiderada, enquanto que, por fatores de ordem econômica, a marca Assolan[®] foi selecionada para estudos posteriores.

TABELA 1 - CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE AÇO COMERCIAL POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

Material	Concentração percentual								
	Fe	Mn	S	Ca	Cr	P	Cu	C	Ni
Assolan	98,64	0,8	0,19	0,09	-	-	0,05	0,1	-
Bom-Bril	98,53	0,8	0,13	0,12	0,11	-	0,04	0,1	-
Buchinox	66,49	1,79	0,35	-	18,69	0,17	0,45	0,1	10,21
Mágica Bom-Bril	98,15	0,79	0,28	0,24	0,13	0,11	0,05	0,1	-

Em uma segunda etapa do trabalho, amostras de ferro em pó passaram a ser utilizadas nos estudos, motivo pelo qual a caracterização também foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X (Figura 10). Neste caso, o teor de ferro ultrapassa o valor de 99%, observando-se apenas contaminação por manganês (0,82%).

FIGURA 10 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO FERRO METÁLICO EM PÓ.



5.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO

5.2.1 Processo Redutivo em Sistema Contínuo

Os primeiros estudos de degradação redutiva foram realizados com *p*-clorofenol, estudos estes envolvendo o uso de lã de aço em sistema contínuo. Clorofenol foi escolhido como substrato modelo, em função da sua simplicidade estrutural facilitar o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo redutivo. O uso de clorofenol também viabilizou o estudo do efeito da posição do substituinte, uma vez que estudos envolvendo o isômero *o*-clorofenol foram realizados na sequência. Adicionalmente, clorofenóis são sub-produtos do processo de produção e de degradação de agrotóxicos organoclorados (Lipzyncska-Kochany e Bolton, 1992, Antonaraki et al., 2002, Czaplicka, 2005), o que justifica ainda mais a sua escolha como substrato modelo.

Uma vez que o 2,4-D manifesta toxicidade aguda frente a alguns organismos em concentrações entre 1 e 100 mg L⁻¹ (Sarikaya et al., 2003, Farah et al., 2004, Sarikaya et al., 2005), concentrações de clorofenol de 50 e 100 mg L⁻¹ foram utilizadas no estudo. Concentrações menores não foram empregadas, em razão da

necessidade de viabilizar determinações de carbono orgânico total e a realização de estudos relacionados com a integração entre processos redutivos e biológicos (Bandara et al., 1997).

Nestes estudos, as amostras contendo clorofenol foram passadas através da coluna com vazão de 17 mL min^{-1} , o que proporcionou um tempo de residência de aproximadamente 6 min.

De acordo com observações de Dombeck et al. (2001) e Slater et al. (2002), em processos deste tipo, mediados por reações que ocorrem na superfície do metal, a transferência de elétrons pode ser drasticamente reduzida devido à presença de contaminantes tais como óxidos. Por este motivo, as fibras foram previamente submetidas a um processo de lavagem, utilizando-se H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Estudos preliminares, orientados a avaliar o efeito de parâmetros experimentais de relevância, foram conduzidos com auxílio de sistemas de planejamento fatorial de experimentos. Este procedimento é cada vez mais utilizado em estudos deste tipo, uma vez que permite a avaliação de efeitos antagônicos e sinérgicos, com grande praticidade (Peralta-Zamora et al., 2005).

Neste estudo, um planejamento fatorial 2^2 foi utilizado para otimizar as variáveis: massa de ferro (lã de aço) e pH. Como resposta analítica do sistema foi utilizada a remoção percentual do substrato, avaliada por cromatografia líquida. Para permitir um estudo de tendências e a avaliação do desvio típico da determinação envolvida, um ponto central foi avaliado em triplicata.

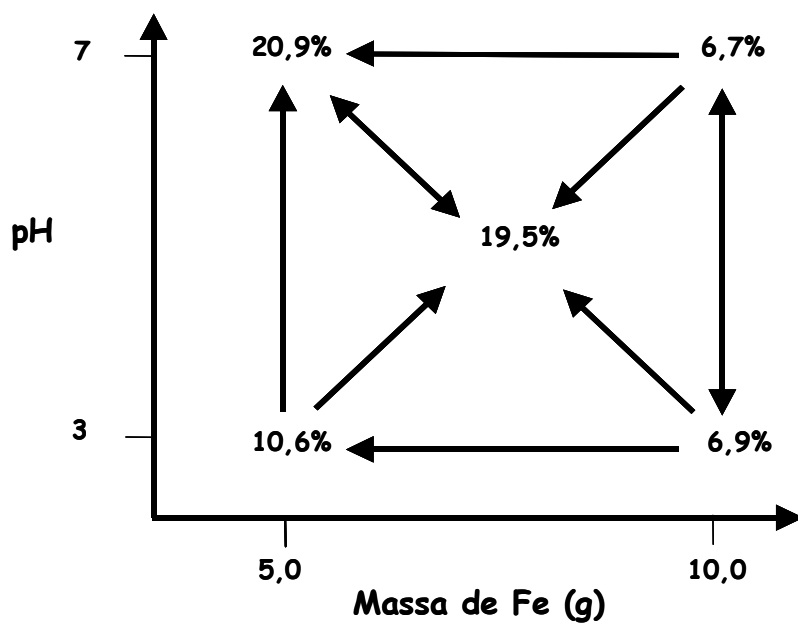
As condições empregadas, assim como os resultados obtidos em cada um dos experimentos executados, são apresentados na Quadro 3. Para a melhor visualização dos resultados, estes são apresentados na Figura 11, através de uma representação geométrica.

QUADRO 3 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (100 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
Massa de Fe (g)	5,0	7,5	10,0
pH	3,0	5,0	7,0
Experimento	Massa Fe	pH	% Remoção
1	-	-	11
2	+	-	7
3	-	+	21
4	+	+	7
5	0	0	19

NOTA: *p*-clorofenol: 100 mg L^{-1} ; Tempo de residência: 6 min

FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (100 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.



Na representação geométrica apresentada na Figura 11 se observa, em primeiro lugar, uma baixa eficiência de remoção (inferior a 21%) em todas as condições estudadas. Adicionalmente, as tendências observadas, que indicam maiores eficiências de remoção para menores valores de massa de redutor e maiores valores de pH, são completamente contrárias aos antecedentes descritos na literatura. De acordo com trabalho desenvolvido por Matheson e Tratnyek (1994), remoções superiores de cloro das estruturas orgânicas são conseguidas com o aumento do número de sítios reativos, fruto do aumento da superfície disponível para reação. Neste mesmo estudo, os autores relatam favorecimento do processo de descloração em meio ácido, o que faz com que a velocidade de reação diminua cerca de 5 vezes, quando o pH é modificado de 5 para 10.

O efeito favorável do aumento da massa de redutor é bastante evidente, enquanto que o efeito do pH pode ser explicado em termos de favorecimento da reação descrita pela equação 07.

Esta discrepância entre observações experimentais e antecedentes da literatura, junto com a ausência de fenol nas amostras analisadas, nos leva a sugerir, em primeira análise, que as pequenas diferenças observadas no estudo anterior são devidas a um processo de adsorção do substrato na superfície do metal ou dos óxidos formados e não ao processo redutivo em questão. Outras evidências serão apresentadas e discutidas no decorrer da dissertação, o que permitirá, no momento oportuno, elaborar uma hipótese mais consolidada a este respeito.

Visando aumentar a eficiência do processo de degradação, estudos adicionais foram realizados com menores concentrações de *p*-clorofenol (50 mg L^{-1}) e com vazões significativamente reduzidas (8 mL min^{-1}), o que permitiu estender o tempo de residência da solução para 12 min.

Nestas condições, a eficiência de degradação não foi significativamente melhorada, mostrando remoções máximas da ordem de 24% (Quadro 4).

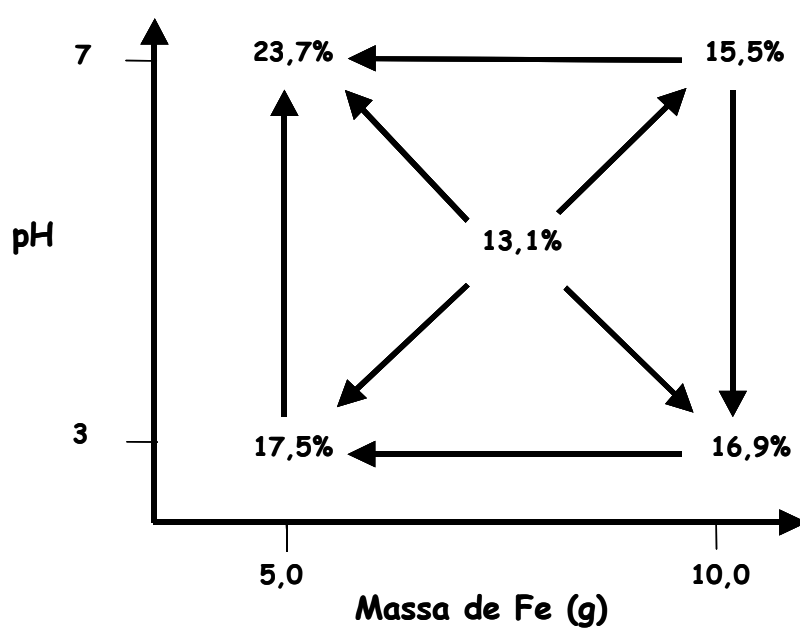
As tendências observadas na Figura 12 mantiveram-se essencialmente as mesmas das observadas na Figura 11, com efeitos menos significativos para ambas variáveis, sendo que houve um aumento de 2 pontos percentuais na remoção do clorofenol, com o aumento do pH, e uma redução de 4 pontos percentuais com o aumento da massa de ferro.

QUADRO 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
Massa de Fe (g)	5,0	7,5	10,0
pH	3,0	5,0	7,0
Experimento	Massa Fe	pH	% Remoção
1	-	-	17
2	+	-	17
3	-	+	24
4	+	+	15
5	0	0	13

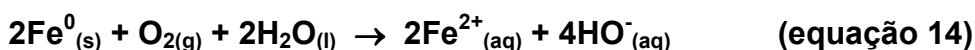
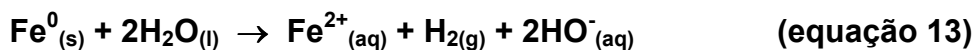
NOTA: *p*-clorofenol: 50 mg L^{-1} ; Tempo de residência: 12 min

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.



Nos dois estudos foram observadas, após passagem das soluções através da coluna, concentrações de ferro solúvel entre 10 e 20 mg L⁻¹, sendo que mais de 90% deste correspondia à forma ferrosa. Trata-se de valores inferiores aos relatados por Liao et al. (2003), provavelmente em razão da menor área superficial do material utilizado neste estudo.

Observou-se também um incremento do pH, provavelmente em função da ocorrência de reações entre o ferro metálico e as moléculas de água e oxigênio (Sayles et al., 1997). Agrawal e Tratnyek (1996) propuseram que em ambiente puramente anóxico, um dos principais aceptores de elétrons liberados pela oxidação do ferro é a água, gerando íons hidroxila (equação 13). Sob condições aeróbias, a reação predominante envolve oxigênio molecular, de acordo com a equação 14.



Além de aumentar o pH da solução, a presença dos íons hidroxila induz a precipitação de óxidos férricos hidratados (Raja et al., 2005), espécies que sempre podem ser observadas na saída da coluna de reação. A geração destes precipitados controla a quantidade de íons de ferro em solução, já que as constantes de solubilidade (K_{ps}) de hidróxidos férricos (da ordem de 10⁻³⁹) e ferrosos (da ordem de 10⁻¹⁵) são consideravelmente baixas (Johnson et al., 1998).

Interessados em investigar as causas da baixa eficiência na remoção, estudos complementares envolvendo o isômero *o*-clorofenol foram realizados. As condições utilizadas no estudo, bem como os resultados do processo de degradação são apresentados no Quadro 5. A representação geométrica dos resultados, apresentada na Figura 13, demonstra, novamente, uma baixa eficiência de remoção para todas as condições ensaiadas, com remoções máximas da ordem de 16%. Desta vez, no entanto, as tendências, embora sutis, demonstram favorecimento do processo para maiores massas de agente redutor e menores valores de pH, o que se mostra coerente com os antecedentes da literatura anteriormente reportados.

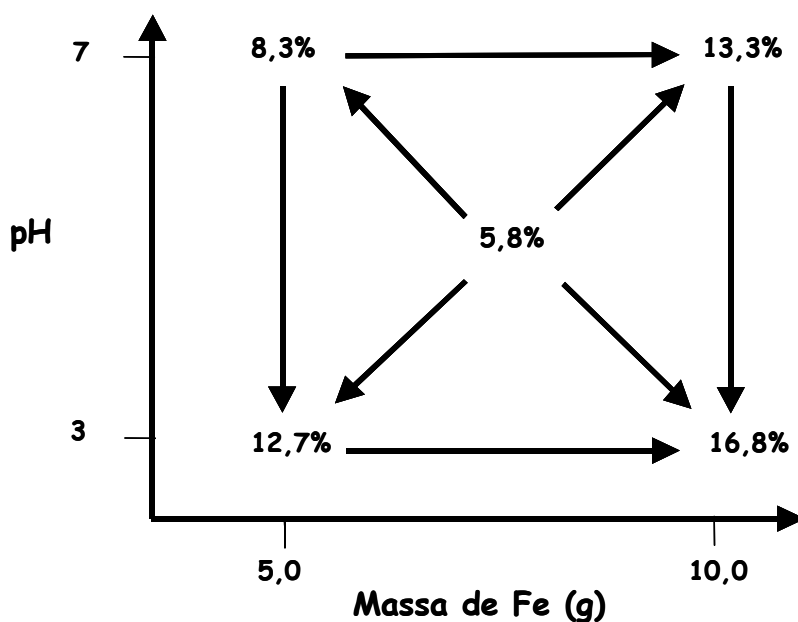
Com efeitos bastante próximos ao desvio típico da determinação envolvida, é possível afirmar que a alteração das condições pouco influencia a remoção do *o*-clorofenol.

QUADRO 5 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE o-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
Massa de Fe (g)	5,0	7,5	10,0
pH	3,0	5,0	7,0
Experimento	Massa Fe	pH	% remoção
1	-	-	13
2	+	-	17
3	-	+	8
4	+	+	13
5	0	0	6

NOTA: o-clorofenol: 50 mg L^{-1} ; Tempo de residência: 12 min.

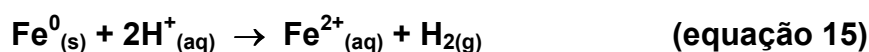
FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE o-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.



A liberação de Fe durante os experimentos apresentou um comportamento bastante similar ao observado para o *p*-clorofenol, com concentrações máximas de 25 mg L⁻¹. O aumento do pH durante a reação, e a conseqüente precipitação de oxi-hidróxidos férricos, foram também verificados.

Finalmente, a potencialidade do processo redutivo frente a soluções aquosas de 2,4-D também foi avaliada, encontrando-se os resultados apresentados na Quadro 6 e na Figura 14. Desta vez, resultados ainda mais inexpressivos foram observados (degradação máxima inferior a 8%), mesmo trabalhando-se em condições mais drásticas de pH, sugeridas pela literatura (Matheson e Tratnyek, 1994) e por resultados obtidos em nosso grupo de trabalho, orientados à degradação de azo-corantes.

Nestes experimentos, a liberação de íons ferrosos foi extremamente elevada (aproximadamente 200 mg L⁻¹), estimulada pela maior concentração de H⁺. Assim como as moléculas de água e oxigênio, íons H⁺ atuam como aceptores de elétrons, de acordo com a reação apresentada na equação 15 (Agrawal e Tratnyek, 1996). Em função desta maior concentração de ferro em solução, maior foi também a geração de precipitados.

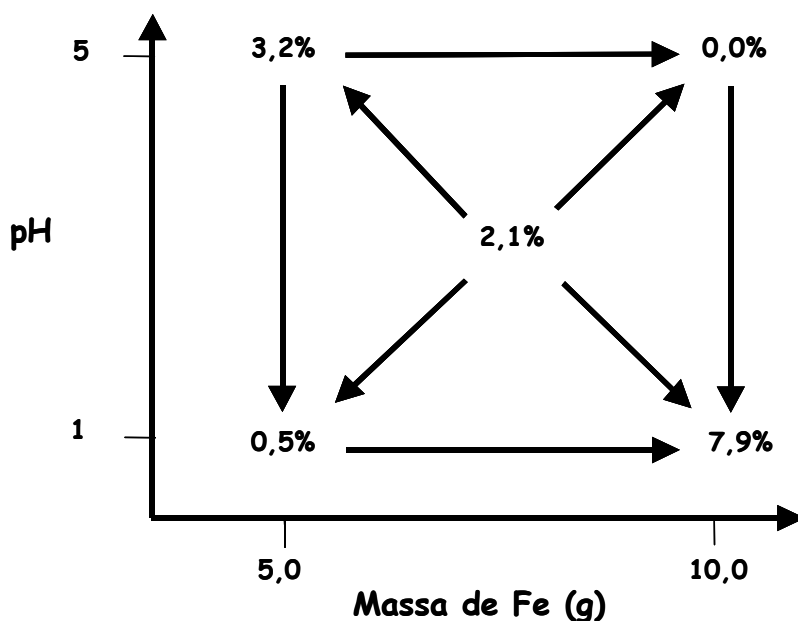


QUADRO 6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE 2,4-D (50 mg L⁻¹) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
Massa de Fe (g)	5,0	7,5	10,0
pH	1,0	3,0	5,0
Experimento	Massa Fe	pH	% Remoção
1	-	-	1
2	+	-	8
3	-	+	3
4	+	+	0
5	0	0	2

NOTA: Condições experimentais: 2,4-D: 50 mg L⁻¹; Tempo de residência: 12 min.

FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO NA REMOÇÃO DE 2,4-D (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.



5.2.1.1 Considerações sobre o processo redutivo em sistema contínuo

Indiferentemente do pH inicialmente ajustado, todas as amostras sofreram aumento do pH durante a passagem pela coluna, atingindo valores finais de pH de aproximadamente 7. Em função deste fato, a precipitação de óxidos férricos hidratados foi observada em praticamente todos os experimentos, confirmando relatos da literatura (Johnson et al., 1998).

A presença de espécies solúveis de ferro, assim como o surgimento de precipitados, sugere que a baixa eficiência de degradação observada não pode ser atribuída a baixa eficiência do processo de transferência de elétrons a partir da superfície do ferro metálico. Adicionalmente, a presença de formas férricas pressupõe a disponibilização adicional de elétrons, de acordo com o representado na equação 16 (Matheson e Tratnyek, 1994).

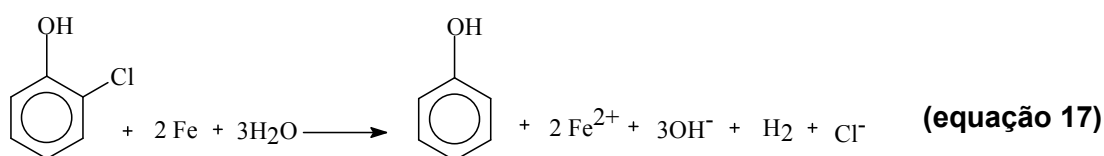


O fato de baixos índices de degradação terem sido observados, mesmo verificando-se a ocorrência de processos redox na superfície do ferro, sugere a participação do oxigênio molecular como agente seqüestrante de elétrons. Esta suposição, que pode ser corroborada pela forte alcalinização do meio durante a reação, explica a baixa eficiência do processo, mesmo quando a transferência de elétrons da superfície do ferro é evidenciada. Numa tentativa de evitar reações paralelas como esta, são relatados na literatura trabalhos que buscam eliminar o oxigênio dissolvido, por meio de purga com gases inertes (Raja et al., 2005; Helland et al., 1995).

Embora esta medida possa aumentar a eficiência de degradação a sua implementação nos parece de pouca utilidade prática, principalmente quando o objetivo consiste na proposta de processos com aplicação tecnológica. Mesmo assim, estudos adicionais foram realizados em ambiente anóxico, viabilizado por purgas com nitrogênio, com resultados pouco representativos. Nestes estudos, remoções máximas da ordem de 5% foram observadas.

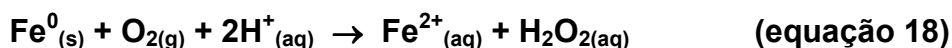
Visando aumentar a superfície reativa, diretamente relacionada com a velocidade da reação (Agrawal e Tratnyek, 1996), estudos envolvendo elevadas massas de agente redutor foram também realizados. Infelizmente, a utilização de concentrações de até 300 g L⁻¹ não induziu nenhuma melhora significativa nos índices de degradação.

De acordo com a proposta de Monson et al. (1998), o principal produto da degradação redutiva de clorofenol corresponde a fenol (equação 17). Entretanto, nas condições experimentais aqui praticadas, a presença de fenol não foi confirmada pelos controles cromatográficos, para nenhum substrato estudado.



Embora a ausência de fenol seja uma clara evidência da escassa reatividade do sistema em estudo, a ausência de intermediários também pode ser devida a uma

rápida degradação, viabilizada por espécies radicalares de elevado poder oxidante, as quais surgem na seqüência de reações apresentadas nas equações 18 e 19, propostas por Roy et al. (2003). Entretanto, a baixa eficiência de degradação em relação ao clorofenol demonstra que a ocorrência de reações do tipo Fenton não são relevantes nas condições experimentais aqui utilizadas, o que permitiria desestimar a proposta acima comentada.



Os escassos estudos que tratam da degradação redutiva de compostos aromáticos clorados são bastante controversos, não permitindo conclusões acerca da real viabilidade do processo. Ghauch (2001), por exemplo, relata remoção completa do cloro da estrutura do pesticida dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxi benzóico), em tempos de reação inferiores a 40 min. Gibb et al. (2004), entretanto, relatam que a ausência de intermediários e de íons cloreto em solução é um forte indicativo de que dicamba não é desclorado, mas apenas adsorvido na superfície do ferro.

Outros estudos visando a degradação de *p*-clorofenol foram realizados por Roy et al. (2004) e Raja et al. (2005), nos quais nenhuma evidência de descloração frente ao sistema redutivo mediado por Fe foi observada.

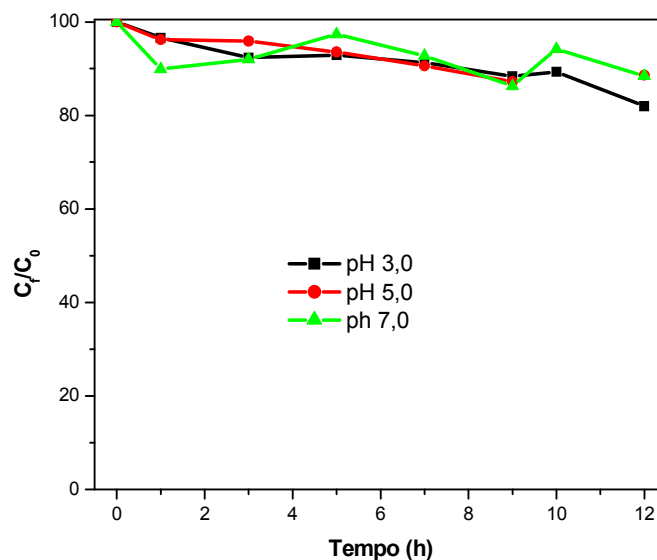
5.2.2 Processo Redutivo em Sistema de Batelada

Na tentativa de melhorar o desempenho do sistema, foram realizados ensaios em modo batelada com agitação magnética, envolvendo tempos de reação mais longos. Por demandar menor tempo na análise cromatográfica, *o*-clorofenol foi utilizado como substrato modelo, sendo utilizado em concentração de 50 mg L⁻¹. Nestes estudos, a lâ de aço foi utilizada em concentrações de 5 e 10 g L⁻¹, enquanto que o pH foi variado entre 3 e 7.

Na Figura 15, em que se apresentam os resultados da remoção de *o*-clorofenol utilizando-se 5 g L⁻¹ de ferro, observa-se que a remoção não ultrapassa o

valor de 20%, em todas as condições de pH estudadas. Resultados similares foram observados para os estudos envolvendo maior massa de ferro.

FIGURA 15 - REMOÇÃO DE *o*-CLOROFENOL EM SISTEMA DE BATELADA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA, EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH

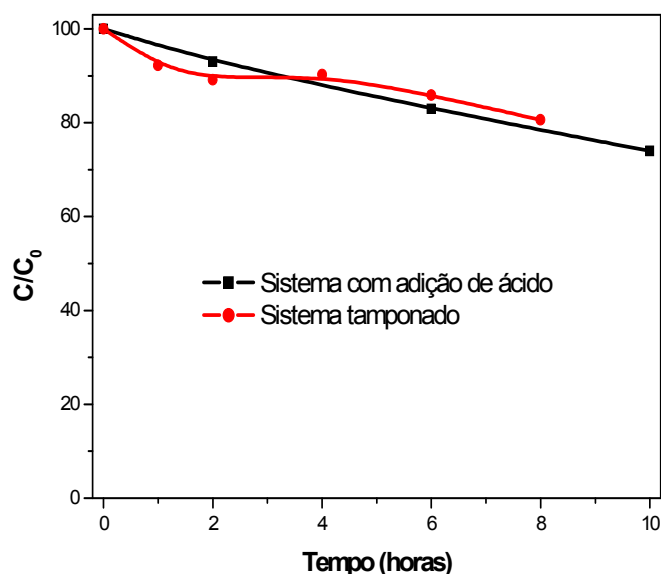


O acompanhamento do pH durante o processo de degradação demonstrou a preferencial ocorrência das reações 13-14, o que fez com que nos primeiros 5 minutos de reação o pH das amostras alcançasse valores próximos à neutralidade. Em função desta elevação de pH, precipitação de óxidos férricos hidratados foi observada em todos os casos.

Antecedentes da literatura (Dombeck et al., 2004; Gauch, 2001; Zhang et al., 2005) relatam que reações em pH controlado tendem a ser mais eficientes, principalmente quando fixo em valores próximos de 3. Sendo assim, estudos de degradação em pH 3 foram realizados, utilizando-se sistema tamponado (biftalato de sódio/HCl) e periodicamente corrigido com adição de ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}). Nestas condições, remoções da ordem de 20% foram observadas em ambos os casos, em tempos de reação de 8 h (Figura 16).

No sistema tamponado o ensaio foi interrompido em 8 horas, em função do surgimento de espécies, provavelmente associadas à degradação do biftalato, inviabilizando a determinação cromatográfica do *o*-clorofenol.

FIGURA 16 - REMOÇÃO DE *o*-CLOROFENOL EM SISTEMA DE BATELADA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA EM pH 3,0, CONTROLADO COM ADIÇÃO DE ÁCIDO E ATRAVÉS DE TAMPONAMENTO



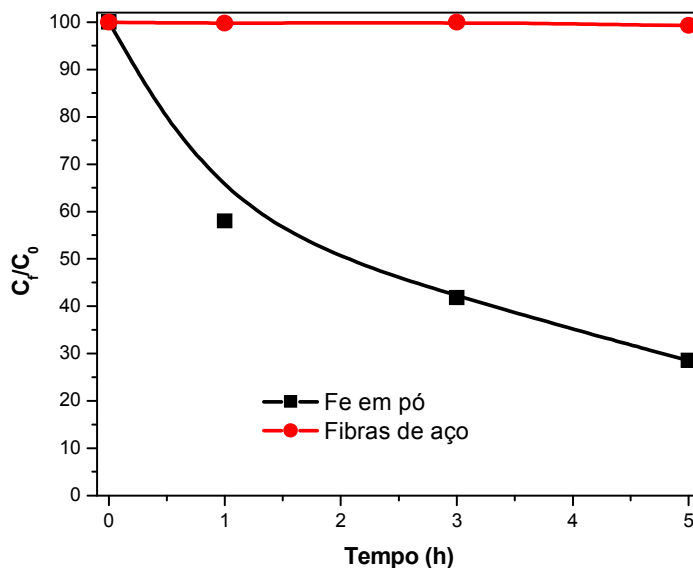
Mesmo nas amostras tamponadas o pH evoluiu para valores mais elevados, o que reforça ainda mais a suposição de que grande parte dos elétrons liberados do ferro metálico são transferidos para moléculas de oxigênio dissolvido, com geração de íons hidroxila.

Em função dos resultados pouco promissores, substanciais modificações foram introduzidas no processo. Em primeiro lugar, visando aumentar a área superficial disponível para reação, a lâ de aço foi substituída por ferro em pó, com granulometria entre 80 e 200 mesh. Adicionalmente, a quantidade de substrato em solução (2,4-D) foi diminuída para 5 mg L^{-1} .

Para a realização destes estudos foram utilizados frascos de 10 mL, agitados com o auxílio de um sistema de agitação orbital. Os ensaios foram realizados em pH 3, utilizando-se 50 g L^{-1} do agente redutor.

Nestas condições, as fibras de aço promoveram remoções inferiores a 1%, enquanto que o ferro metálico proporcionou remoções superiores a 70%, em 5 h de tratamento (Figura 17). Baixa liberação de ferro foi observada durante o decorrer dos experimentos, com valores não ultrapassando 15 mg L^{-1} para o sistema operado com fibras de aço e 10 mg L^{-1} para o sistema envolvendo ferro metálico em pó.

FIGURA 17 - REMOÇÃO DE 2,4-D (5 mg L^{-1}) ATRAVÉS DE PROCESSO REDUTIVO MEDIADO POR FERRO EM PÓ E FIBRAS DE AÇO COMERCIAL (50 g L^{-1}), EM SISTEMA DE AGITAÇÃO ORBITAL



Em função dos resultados preliminares promissores, um novo estudo multivariado foi realizado para otimização das variáveis: pH, massa e granulometria do ferro, conforme apresentado na Quadro 7. O estudo envolveu a remoção de *p*-clorofenol (5 mg L^{-1}), substrato originalmente proposto como modelo, em tempos de reação de 60 min (Figura 18).

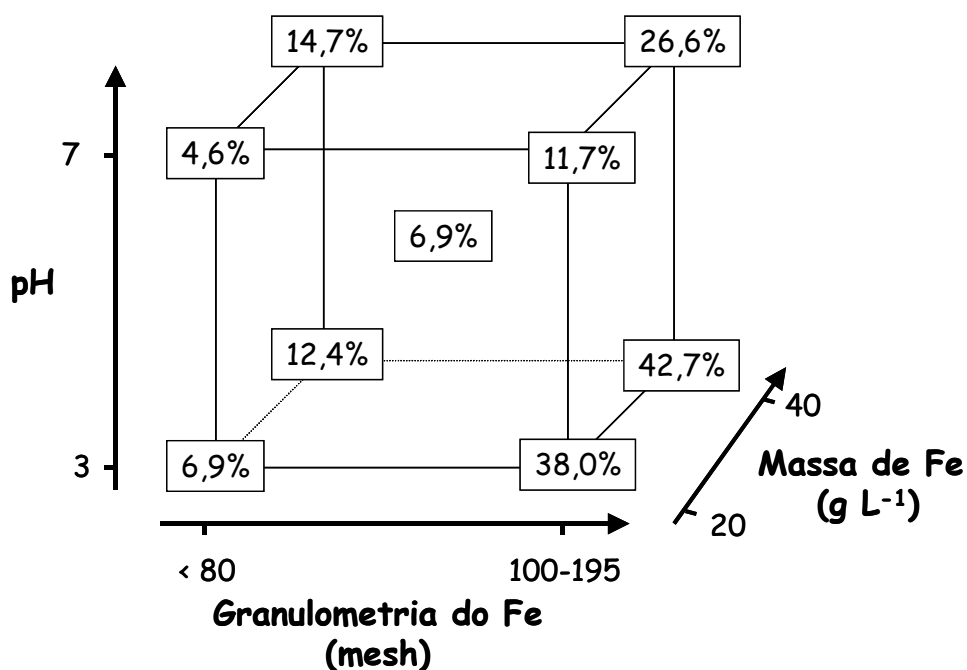
Embora o desvio padrão da determinação seja bastante elevado (5,2), alguns efeitos se mostraram bastante significativos. O efeito do pH (-10,6), por exemplo, indica que a remoção é favorecida em baixos valores deste parâmetro, o que coincide com as tendências relatadas na literatura. O efeito da granulometria (20,1) é bastante evidente, uma vez que com a diminuição do tamanho da partícula, os fenômenos superficiais são mais favorecidos. O efeito da massa (8,8) é um pouco menos importante, sugerindo, entretanto, que o aumento favorece o processo de degradação. Estes resultados evidenciam a importância da interface entre a superfície do metal e a solução, conforme já observado por Matheson e Tratnyek (1994) e Agrawal e Tratnyek (1996).

QUADRO 7 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO FUNDAMENTADO NO USO DE FERRO EM PÓ

Variáveis/Níveis		-	0	+
Massa de Fe (g L^{-1})		20	30	40
pH		3,0	5,0	7,0
Granulometria do Fe (mesh)		< 80	80-100	100-195
Experimento	Massa de Fe	pH	Granulometria	% Remoção
1	20	3,0	< 80	6,9
2	40	3,0	< 80	12,4
3	20	7,0	< 80	4,6
4	40	7,0	< 80	14,7
5	20	3,0	100-195	38,0
6	40	3,0	100-195	42,7
7	20	7,0	100-195	11,7
8	40	7,0	100-195	26,6
9	30	5,0	80-100	$6,9 \pm 5,2$

NOTA: *p*-clorofenol: 5 mg L^{-1} ; Tempo de reação: 60 min; Sistema de agitação orbital.

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO EM BATELADA NA REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL



Em função destes resultados, as condições: pH 3,0, massa de ferro equivalente a 40 g L⁻¹ e granulometria entre 100-195 mesh foram selecionadas para estudos subseqüentes.

Utilizando-se as condições otimizadas, estudos de degradação foram realizados empregando-se maiores concentrações de *p*-clorofenol (50 mg L⁻¹). Nestas condições, a degradação do substrato não foi observada, em tempos de até 120 min.

5.2.2.1 Considerações sobre o processo redutivo em sistema de batelada

Em razão da baixa eficiência apresentada pelo sistema fundamentado no uso de ferro metálico em pó, várias modificações processuais foram sistematicamente introduzidas, sem grande sucesso. Um resumo destas modificações, assim como dos principais resultados, é apresentado na Quadro 8.

Em função destes antecedentes, e de informações relatadas na literatura especializada, é possível concluir que, nas condições experimentais ensaiadas, a descloração do substrato não acontece, provavelmente em razão do rápido consumo de elétrons por parte do oxigênio dissolvido. Desta forma, as pequenas taxas de remoção observadas podem ser devidas à adsorção do substrato na superfície do ferro metálico ou co-precipitação junto aos óxidos férricos hidratados, como proposto em trabalhos de Johnson et al. (1998) e Gibb et al. (2004).

Segundo Kim e Carraway (2000) clorofenóis podem se adsorver na superfície de óxidos metálicos, de tal forma que não são removidos pela lavagem com água. Embora a presença de compostos orgânicos na superfície do ferro metálico ou dos oxi-hidróxidos formados durante o processo não tenha sido evidenciada pela espectroscopia infravermelho, o desaparecimento de clorofenol sem o surgimento de fenol é um forte indício de que os processos físicos acontecem, não sendo evidenciados, apenas, em razão da falta de sensibilidade da técnica espectroscópica.

QUADRO 8 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESULTADOS DE REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (50 mg L⁻¹) POR PROCESSO REDUTIVO, UTILIZANDO-SE FERRO EM PÓ E SISTEMA EM BATELADA

Condições	Resultado	Observação
pH: 3,0, massa de ferro equivalente a 40 g L ⁻¹ , granulometria: 100-195 mesh, agitação mecânica	Remoção não observada	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de reação de até 120 min • Oxigênio dissolvido consumido nos primeiros 5 min de reação
Igual ao anterior, na presença de radiação solar (4,2 mW cm ⁻²)	Remoção não observada	
Igual ao anterior, previa purga com nitrogênio (30 min)	Remoção não observada	<ul style="list-style-type: none"> • Incremento de pH • Precipitação de óxidos férricos
pH: 3,0, massa de ferro equivalente a 50, 75, 100, 150, 200 e 300 g L ⁻¹ , granulometria: 100-195 mesh, agitação orbital	Remoção inferior a 5%	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de reação de até 60 min
pH: 3,0 e 7,0, massa de ferro equivalente a 40 g L ⁻¹ , granulometria: 100-195 mesh, agitação orbital prévia homogeneização por ultra-som	Remoção inferior a 5%	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de reação de até 60 min

Segundo estudos realizados por Dolfing e Harrison (1992), os potenciais necessários para a descloração de *p*-clorofenol e *o*-clorofenol correspondem a 0,438 e 0,399 V, respectivamente, o que viabiliza a redução por ferro metálico. Contraditoriamente, antecedentes reportados por Roy et al. (2004) e Raja et al. (2005) indicam uma incompatibilidade termodinâmica para o processo. Isto é, o potencial redutivo viabilizado pela oxidação do ferro não é suficiente para promover a redução de clorofenóis.

Acerca da descloração do agrotóxico 2,4-D, nenhum antecedente é reportado na literatura. Alguns autores, entretanto, atestam à estabilidade deste substrato e a

conseqüente dificuldade para remoção de cloro de sua estrutura (Chaiyasith et al., 2005; Tsyganok e Otsuka, 1997).

5.2.3 Processo Redutivo-Oxidativo

5.2.3.1 Estudos preliminares

Em função da baixa eficiência de degradação apresentada pelos processos redutivos, importantes variações foram introduzidas nos estudos seguintes. Esta nova proposta é fundamentada na ação do sistema ferro/peróxido de hidrogênio, que integra reações redutivas com processos do tipo Fenton, este último viabilizado pela liberação preliminar de íons ferrosos. Sistemas deste tipo tem sido propostos para a degradação de compostos orgânicos resistentes, com resultados bastante promissores (Raja et al., 2005; Feitz et al., 2005; Oh et al., 2003).

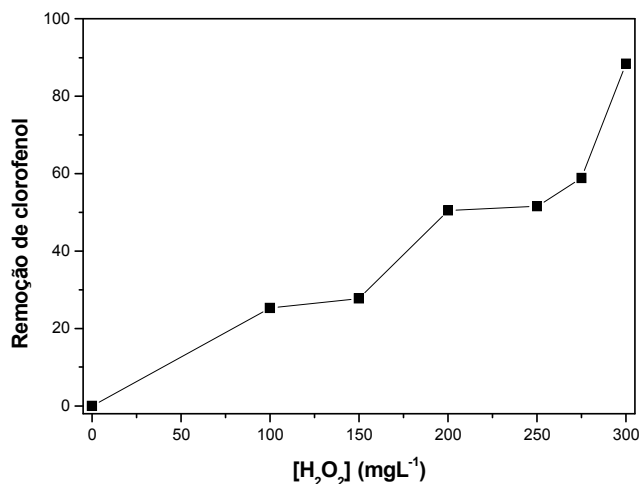
As condições empregadas nos primeiros estudos corresponderam a pH 3,0, massa de ferro equivalente a 40 g L^{-1} e granulometria de 100-195 mesh. Inicialmente, um estudo univariado visando estudar o efeito da adição de peróxido foi realizado, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 19. Estes resultados indicam que concentrações de H_2O_2 de 300 mg L^{-1} permitem uma degradação de clorofenol da ordem de 90%, em apenas 10 min de reação.

Posteriormente, visando avaliar o efeito da radiação, estudos de remoção foram conduzidos na presença de radiação solar ($4,2 \text{ mW cm}^{-2}$). Nestes estudos, eficiente remoção de clorofenol foi observada na presença ou ausência de radiação, o que permitiu a verificação de concentrações residuais da ordem de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de *p*-clorofenol, após 10 min de reação.

Inicialmente, a concentração de formas fenólicas totais foi de 21 mg L^{-1} . No decorrer do estudo, estas não foram detectadas em nenhum tempo monitorado.

A remoção de carbono orgânico total foi bastante significativa, com índices que alcançaram 56 e 84%, para sistema irradiado e não-irradiado, respectivamente. Estes resultados se mostram superiores aos relatados por Raja et al. (2005), que, trabalhando em ambiente aeróbio, observou mineralizações máximas da ordem de 40%.

FIGURA 19 - ESTUDO DA REMOÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) ATRAVÉS DE PROCESSO REDUTIVO-OXIDATIVO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 ADICIONADO.



NOTA: Tempo de reação: 10 minutos.

O peróxido de hidrogênio e o oxigênio dissolvido foram consumidos com elevada velocidade, sendo completamente eliminados em tempos de 3 e 15 min, respectivamente.

No sistema irradiado foi registrado um importante aumento da temperatura, a qual alcançou valores máximos de 46°C. Mesmo nestas condições, perdas de *p*-clorofenol por volatilização não foram observadas.

Monitorando-se o processo de degradação por espectroscopia UV-Vis (Figura 20) observaram-se significativas modificações no perfil espectral em ambos casos, modificações que, entretanto, acontecem com cinéticas diferenciadas. No processo não-irradiado as modificações se sucedem de maneira mais rápida, tipicamente com desaparecimento da banda característica centrada em 280 nm e surgimento de um ombro que se estende até 400 nm. A segunda banda característica, centrada em 230 nm, desloca para maiores valores de energia, sendo gradativamente reduzida no decorrer do processo.

Um comportamento espectral deste tipo costuma ser associado com a geração de intermediários fenólicos e quinônicos. Entretanto, intermediários deste

tipo não foram detectados por cromatografia líquida, o que sugere uma relevante contribuição espectral das espécies solúveis de ferro, principalmente formas férricas.

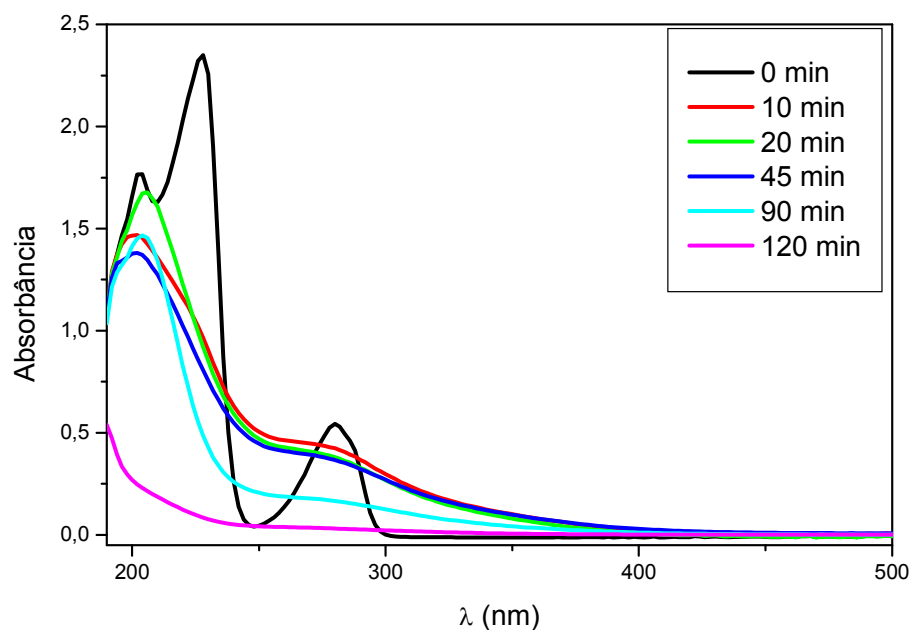
O perfil espectroscópico apresentado por uma solução aquosa de Fe^{3+} é sensivelmente modificado por mudanças no pH, principalmente em razão das diferentes absorvidades apresentadas pelas formas hidroxiladas produzidas, nas diferentes condições de pH (Figura 21).

A distribuição das formas químicas dos íons férricos foi estimada através do programa MineqL+, o que permitiu verificar que, nas condições de pH observadas durante o processo de degradação, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ corresponde à forma predominante de Fe^{3+} (Figura 22).

Uma avaliação comparativa entre os espectros de amostras tratadas pelo processo proposto (Figura 20) e o espectro característico de uma solução aquosa de Fe^{3+} , na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Figura 21), permite verificar uma extrema semelhança entre ambos. Esta observação, além de explicar o sinal espectroscópico residual, permite corroborar a inexistência de elevadas concentrações de intermediários de caráter aromático.

No sistema não irradiado foi observada uma liberação máxima de 18 mg L^{-1} de Fe^{3+} , em 30 min de reação. Esta concentração decai lentamente, alcançando valores de 12 mg L^{-1} em 90 min de tratamento e de cerca de 4 mg L^{-1} nos últimos tempos monitorados (120 min). Uma vez que as formas férricas absorvem intensamente na região compreendida entre 190 e 300 nm, a presença de elevadas concentrações de ferro no sistema não irradiado sugere que o processo degradativo pode ser muito mais rápido e eficiente do que o indicado pelo perfil espectroscópico.

FIGURA 20 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA, EM SISTEMA NÃO-IRRADIADO.



NOTA: Massa de ferro: 40 g L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 300 mg L^{-1} ; pH: 3,0.

FIGURA 21 - PERFIL ESPECTROSCÓPICO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE Fe^{3+} (15 mg L^{-1}), EM FUNÇÃO DO pH

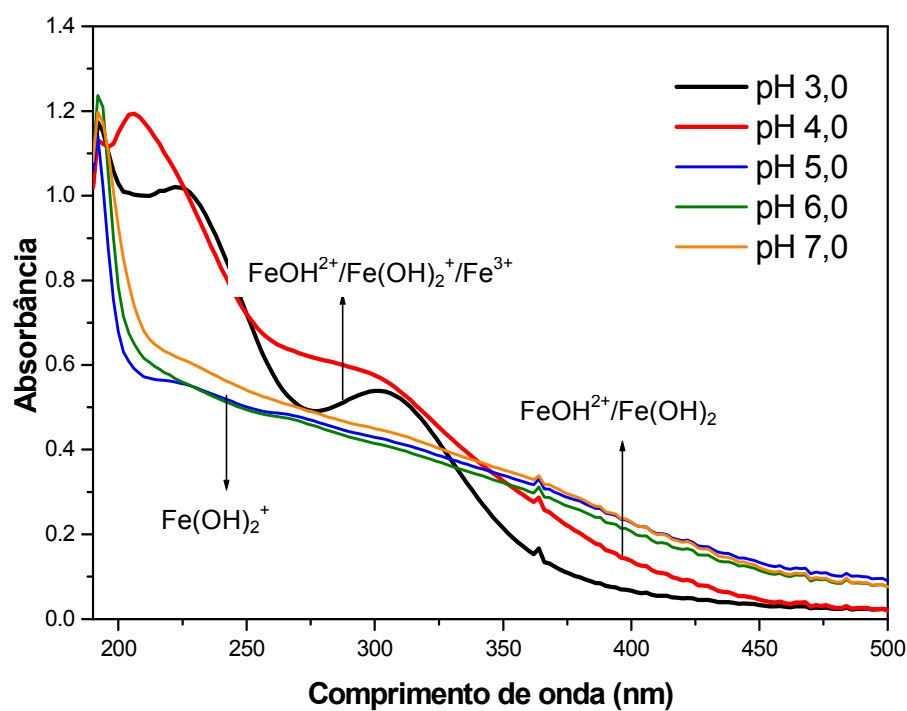
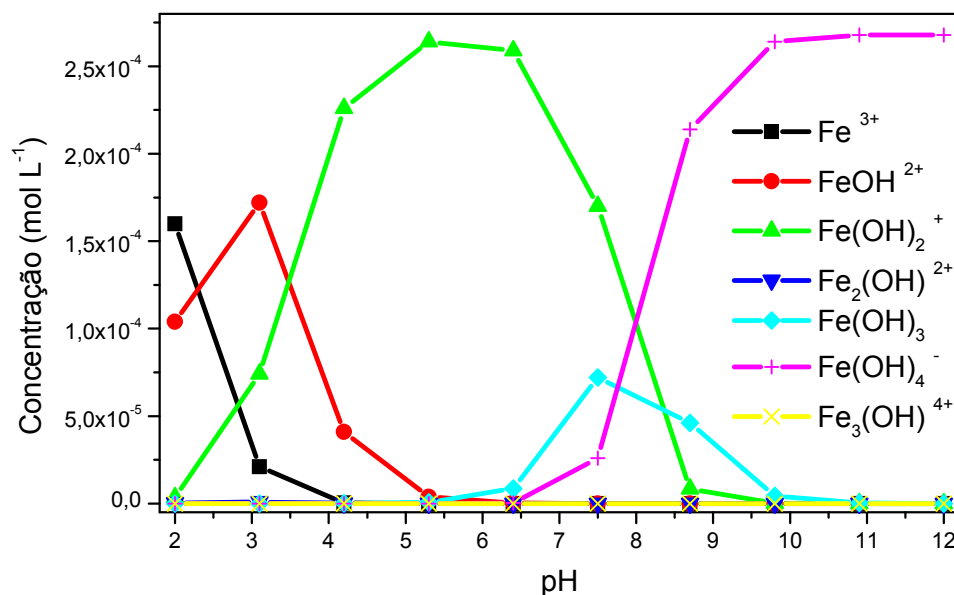


FIGURA 22 - DISTRIBUIÇÃO DAS FORMAS FÉRRICAS EM SOLUÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE pH

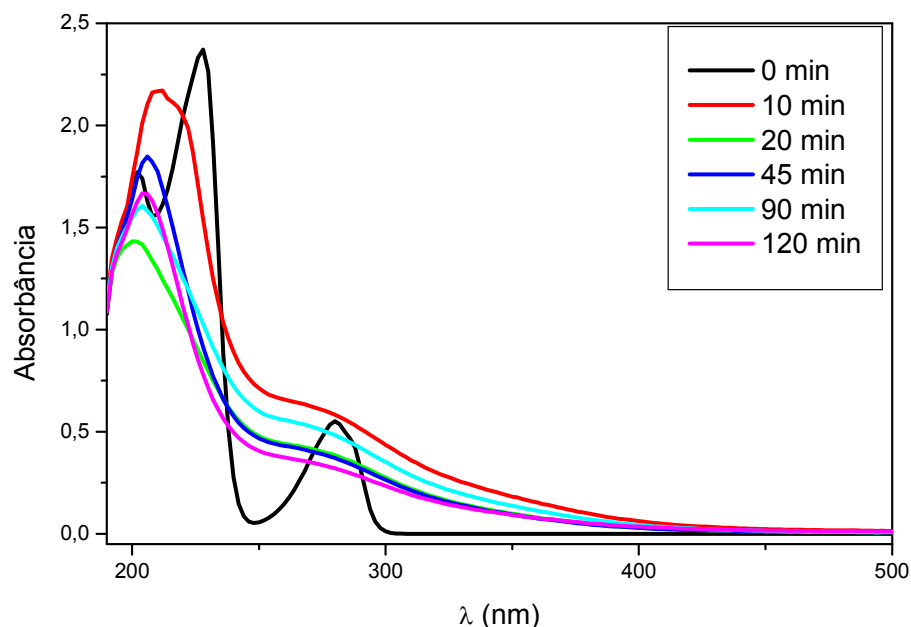


No sistema irradiado, a concentração de formas férricas se mostra praticamente constante ao longo do tratamento, com valores médios da ordem de 5 mg L⁻¹. Esta observação é consistente com o perfil espectroscópico monitorado durante as degradações (Figura 23), que não apresenta queda sensível nas bandas da região do ultravioleta.

Nos processos Fenton convencionais, a transformação fotoquímica de formas férricas em ferrosas dá sustentação ao processo degradativo, especialmente quando o peróxido de hidrogênio é completamente consumido. Neste caso, a presença de radiação provoca um decaimento mais lento do sinal espectral, assim como uma mineralização menos expressiva (56%), o que é um forte indicativo de interferência da radiação no processo de degradação.

Em função da complexidade das reações que ocorrem em solução muitos intermediários podem ser formados, Alguns destes podem formar complexos com formas solúveis de ferro, como observado por Bremner et al. (2005), podendo ser os responsáveis pela elevada absorção observada nos estudos realizados na presença de radiação.

FIGURA 23 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA, EM SISTEMA IRRADIADO



NOTA: Massa de ferro: 40 g L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 300 mg L^{-1} ; pH: 3,0.

Finalmente, ensaios visando avaliar o efeito do tratamento proposto na biodegradabilidade das amostras foram realizados. Infelizmente, a técnica se mostrou inviável para cargas orgânicas tão pequenas quanto às envolvidas no estudo, ocorrendo à desagregação dos flocos dos microorganismos. Ante a impossibilidade destes controles, mesmo em concentrações elevadas de substrato (50 mg L^{-1}), os estudos subseqüentes foram realizados com concentrações menores e mais condizentes com situações reais de contaminação por substratos desta natureza.

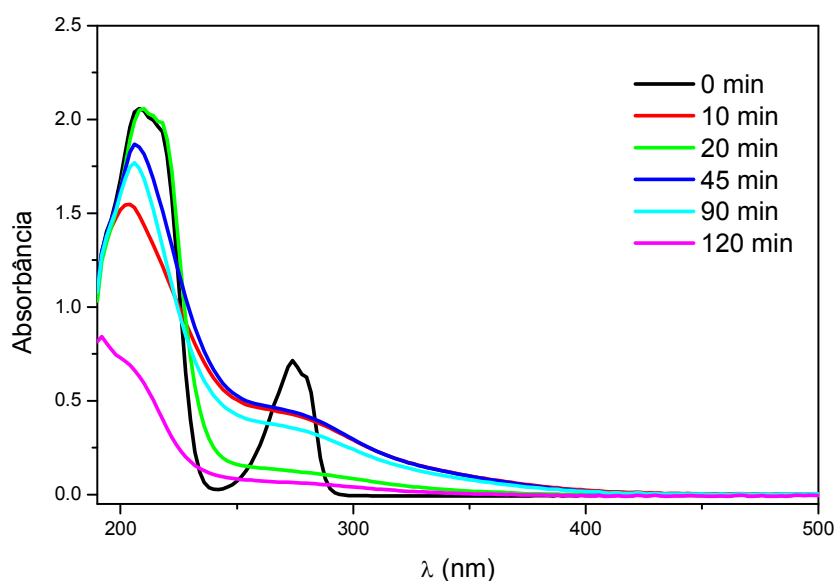
O processo também foi testado para a degradação do isômero *o*-clorofenol, mantendo-se as mesmas condições experimentais: massa de ferro de 40 g L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 300 mg L^{-1} , pH 3,0, empregando uma solução com concentração de 50 mg L^{-1} , sem irradiação.

O comportamento observado foi muito similar ao apresentado pelo *p*-clorofenol. A completa remoção de *o*-clorofenol se deu em 10 min de reação.

Entretanto, é importante salientar que após 5 min de tratamento, a concentração residual do substrato foi de apenas $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. A mineralização observada ao final de 120 min de tratamento foi de 60%, enquanto que H_2O_2 e oxigênio dissolvido foram completamente removidos em tempos de 5 e 15 min, respectivamente.

O comportamento espectrofotométrico apresentado durante a degradação (Figura 24) também foi bastante similar ao de *p*-clorofenol, com o desaparecimento das bandas características e o aparecimento de outras relativas às espécies férricas, já discutidas anteriormente. Adicionalmente, ocorre o decaimento abrupto destas bandas nos últimos 30 min de reação, coincidindo com o decaimento do Fe^{3+} em solução de 14 mg L^{-1} para 7 mg L^{-1} .

FIGURA 24 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE *o*-CLOROFENOL (50 mg L^{-1}) EM REATOR DE BATELADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA EM SISTEMA NÃO-IRRADIADO



NOTA: Massa de ferro: 40 g L^{-1} ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 300 mg L^{-1} ; pH: 3,0.

5.2.3.2 Estudos de degradação

Com base nas informações colhidas na etapa preliminar, condições foram estabelecidas para o estudo de degradação dos substratos de interesse. A sua concentração, por exemplo, foi fixada em 10 mg L^{-1} , visando uma aproximação com reais situações de contaminação. Como não foram observadas substanciais melhoras no processo irradiado, os ensaios foram conduzidos na ausência de radiação. Finalmente, visando minimizar as reações entre ferro metálico e oxigênio dissolvido, o sistema de agitação foi alterado, sendo os estudos realizados com auxílio de agitação orbital, que proporciona uma menor troca do oxigênio entre o ar ambiente a solução.

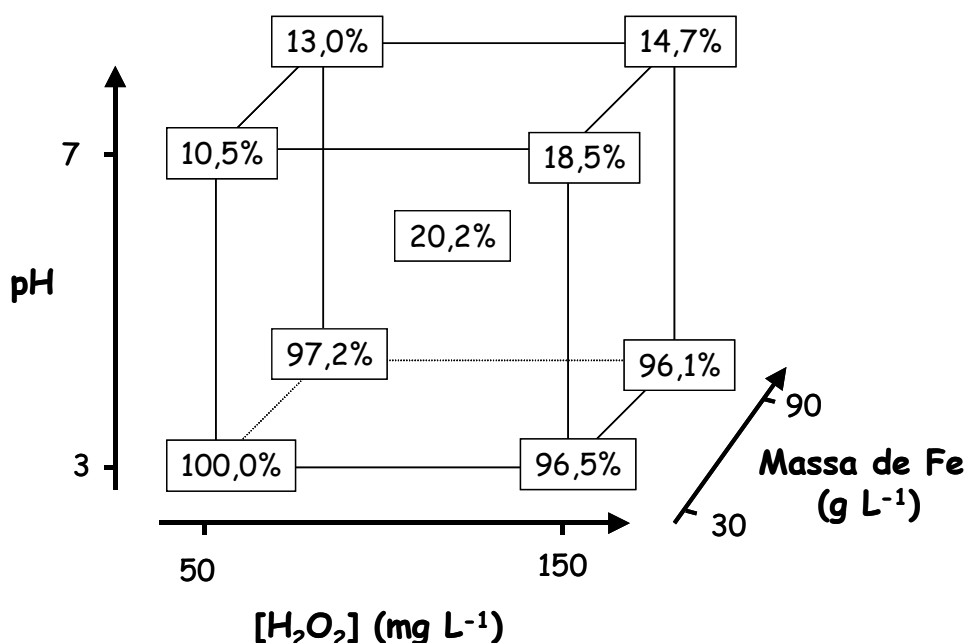
QUADRO 9 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA O SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO FUNDAMENTADO NO USO DE FERRO EM PÓ REALIZADO ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 .

Variáveis/Níveis			-	0	+
pH			3,0	5,0	7,0
Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1})			50	100	150
Massa de Fe (g L^{-1})			30	60	90
Experimento	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	Massa de Fe	% Degradação	
1	3,0	50	30	100,0	
2	7,0	50	30	10,5	
3	3,0	150	30	96,5	
4	7,0	150	30	18,5	
5	3,0	50	90	97,2	
6	7,0	50	90	13,0	
7	3,0	150	90	96,1	
8	7,0	150	90	14,7	
9	5,0	100	60	$20,2 \pm 2,0$	

NOTA: *p*-clorofenol: 10 mg L^{-1} ; Tempo de reação: 10 min; Sistema de agitação orbital.

Utilizando-se as condições experimentais antes descritas, as principais variáveis operacionais foram otimizadas, utilizando-se o planejamento fatorial apresentado na Quadro 9. A remoção do *p*-clorofenol em cada uma das condições ensaiadas foi determinada por cromatografia líquida, sendo apresentada na Figura 25. Estes resultados demonstram efeitos pouco significativos da massa de ferro (1,4) e da concentração de H_2O_2 (-1,1), com valores inferiores ao desvio típico observado no controle analítico utilizado no estudo (2,0 pontos percentuais). Em contrapartida, foi observado um efeito extremamente elevado do pH do meio reacional, o qual indica uma perda de 83,2 pontos percentuais na eficiência de degradação, quando o pH é elevado de 3,0 para 7,0. Em função destes antecedentes, as condições do ensaio 1 foram selecionadas para estudos subseqüentes.

FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA A OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO NA DEGRADAÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (10 mg L^{-1}) NO REATOR EM BATELADA COM AGITAÇÃO ORBITAL



NOTA: *p*-clorofenol: 10 mg L^{-1} ; Tempo de reação: 10 min; Sistema de agitação: orbital.

Utilizando-se condições otimizadas foi estudada a degradação do isômero *p*-clorofenol, cujos resultados são apresentados nas Figuras 26 e 27. Na seqüência de espectros apresentados na Figura 26, observa-se um aumento de sinal em toda a região monitorada, nos primeiros 5 min de reação, com diminuição progressiva nos tempos restantes. A interpretação mais convencional deste resultado consideraria o surgimento de um intermediário de elevada absorvidade na região em questão, nos primeiros tempos de reação. Estudos cromatográficos, entretanto, além de indicarem completa degradação do clorofenol em tempos de reação de 3 min, mostraram unicamente a presença de elevadas concentrações de ácido oxálico (ver Figura 32), que não absorve fortemente nesta região espectral. A análise de fenóis totais confirmou a ausência de intermediários de estrutura fenólica, normalmente relacionadas com os primeiros intermediários formados a partir da degradação por processos oxidativos (Czaplicka, 2005).

Um uma primeira análise, a completa degradação de clorofenol, sem o surgimento de intermediários fenólicos, é um indicativo de eficiência de degradação que pode ser considerada inusual para este tipo de sistemas. Resultados similares somente têm sido possíveis recorrendo-se a sistemas Fenton assistidos por radiação, como observado por Raja et al. (2005).

A evolução do pH e das formas solúveis de ferro (Figura 27) sugere que tanto o incremento inicial do sinal espectroscópico, como o sinal residual observado nos tempos finais, é função da liberação de formas férricas durante o decorrer do processo, que absorvem intensamente nas regiões monitoradas.

FIGURA 26 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (10 mg L^{-1}) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO

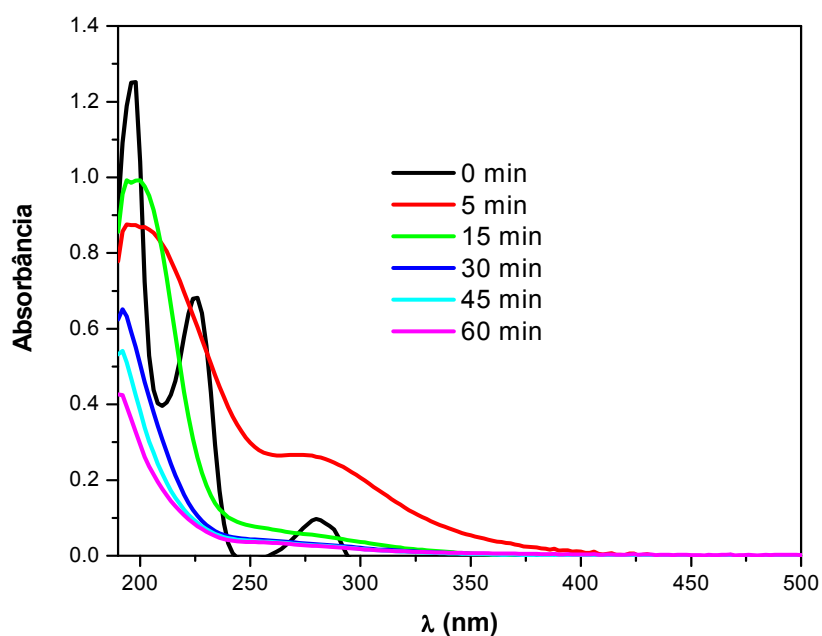
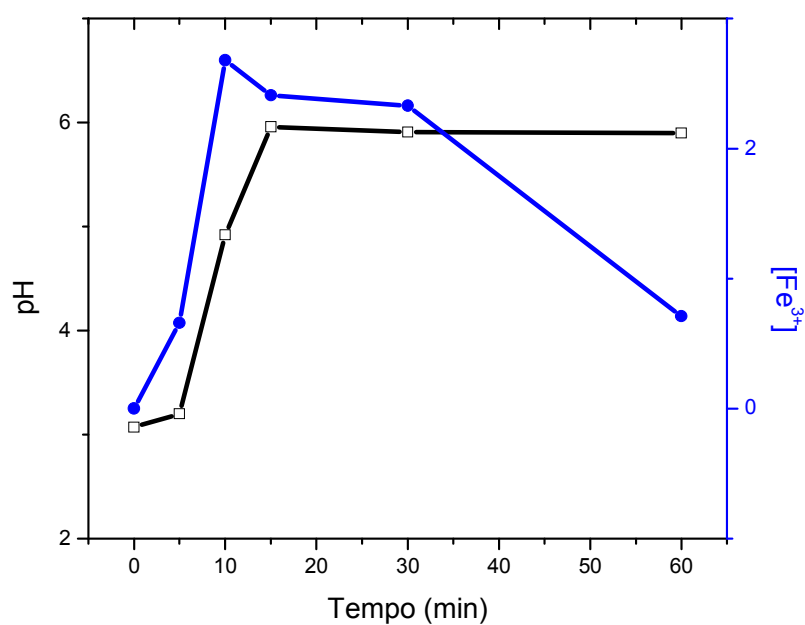


FIGURA 27 - MONITORAMENTO DE pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{3+} EM SOLUÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE *p*-CLOROFENOL (10 mg L^{-1}) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO



Nos estudos de degradação envolvendo o isômero o-clorofenol resultados muito similares foram observados, tanto na evolução do perfil espectroscópico (Figura 28), como na evolução do pH e das formas férricas solúveis (Figura 29). Inicialmente, o pH mostra um aumento considerável, estabilizando em valores próximos de 6. Este incremento limita a quantidade de Fe em solução, especialmente das formas férricas, cuja solubilidade é bastante reduzida (Johnson et al., 1998). A evolução das formas solúveis de ferro se mostra coerente com a evolução do perfil espectroscópico das amostras, o que representa um sólido argumento adicional para confirmar a ausência de intermediários fenólicos.

Os demais parâmetros avaliados também apresentaram semelhanças muito grandes com o estudo anteriormente realizado. As determinações cromatográficas indicaram o desaparecimento completo de clorofenol em 3 min de reação e o surgimento simultâneo de ácido oxálico, em concentrações de $10,7 \text{ mg L}^{-1}$. O teor deste intermediário diminui gradativamente até concentrações de $0,60 \text{ mg L}^{-1}$, ao final de 60 min de reação (Figura 32).

Em função dos resultados conseguidos nesta etapa é possível observar, em primeira instância, que o processo em estudo não apresenta diferenças mecanísticas relevantes em relação à degradação dos isômeros de clorofenol. De maneira geral, é possível observar que a extrema velocidade do processo de degradação impede verificar diferenças, que poderiam surgir em razão das diferenças estruturais.

FIGURA 28 - EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-Vis PARA A DEGRADAÇÃO DE *o*-CLOROFENOL (10 mg L^{-1}) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO

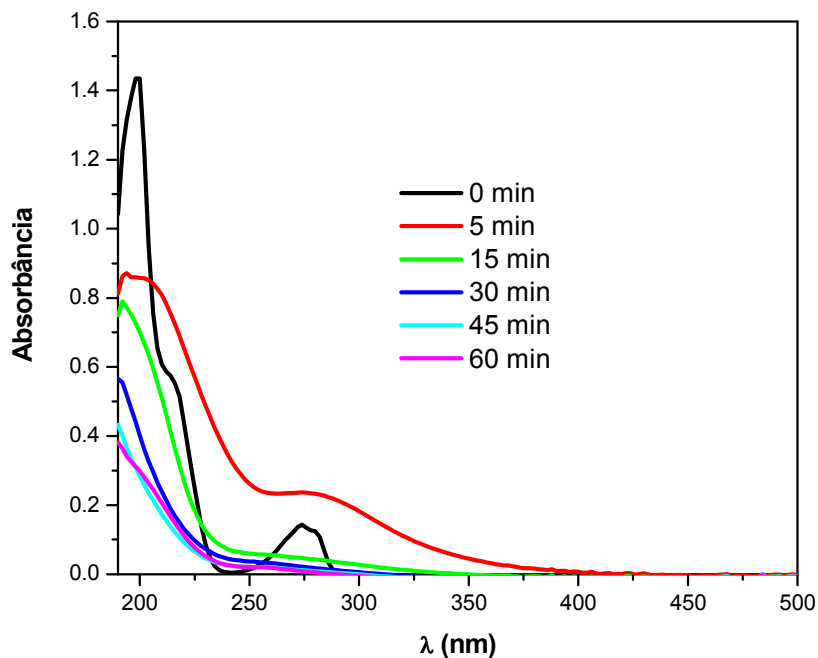
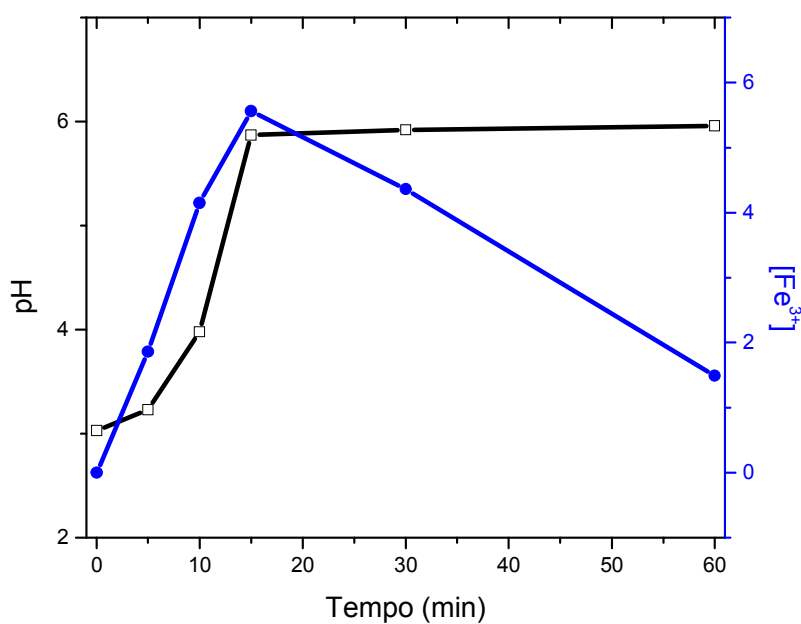


FIGURA 29 - MONITORAMENTO DE pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{3+} EM SOLUÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE *o*-CLOROFENOL (10 mg L^{-1}) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO



Nos estudos envolvendo a degradação do pesticida 2,4-D, tanto a evolução dos espectros UV-Vis (Figura 30), como o comportamento do pH e da concentração de formas solúveis de ferro (Figura 31), foi similar aos dois casos anteriormente descritos.

O desaparecimento do 2,4-D se deu nos primeiros 3 min de reação, sendo que, novamente, nenhum intermediário diferente de ácido oxálico foi observado. Esta informação foi confirmada na determinação de fenóis totais, espécies inexistentes em qualquer tempo monitorado. O ácido oxálico foi completamente consumido ao final de 60 min de reação (Figura 32).

FIGURA 30. EVOLUÇÃO DOS ESPECTROS UV-VIS PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4-D (10 mg L^{-1}) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO

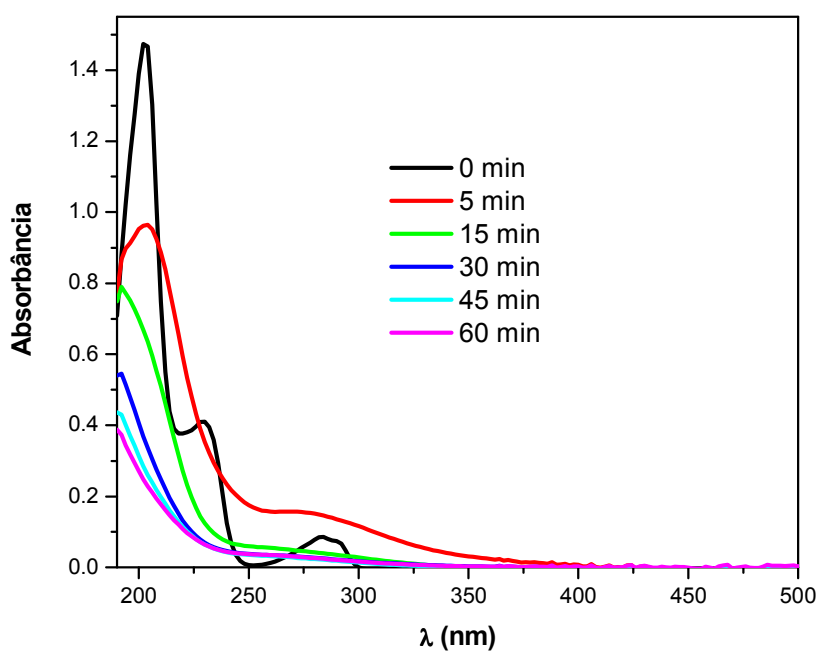


FIGURA 31 MONITORAMENTO DE pH E DA CONCENTRAÇÃO DE Fe^{3+} EM SOLUÇÃO PARA A DEGRADAÇÃO DE 2,4-D (10 mg L^{-1}) PELO SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO

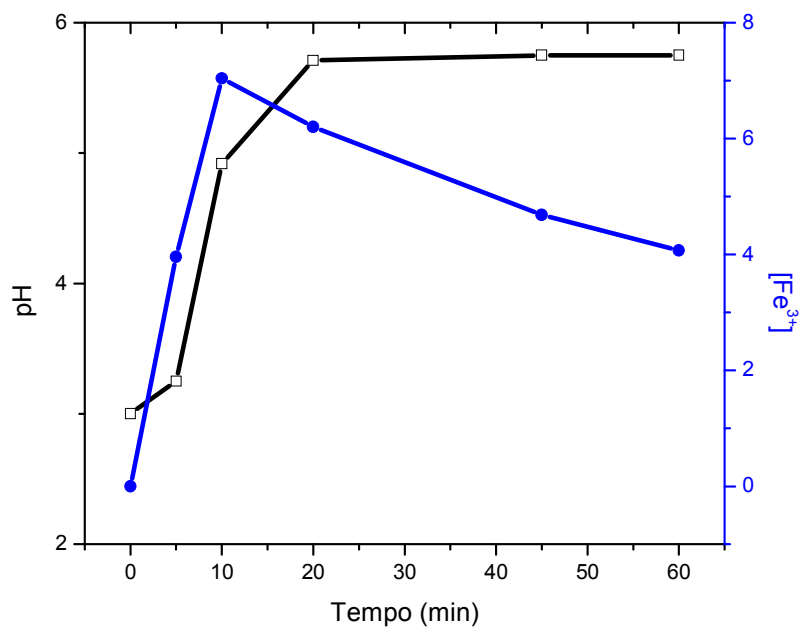
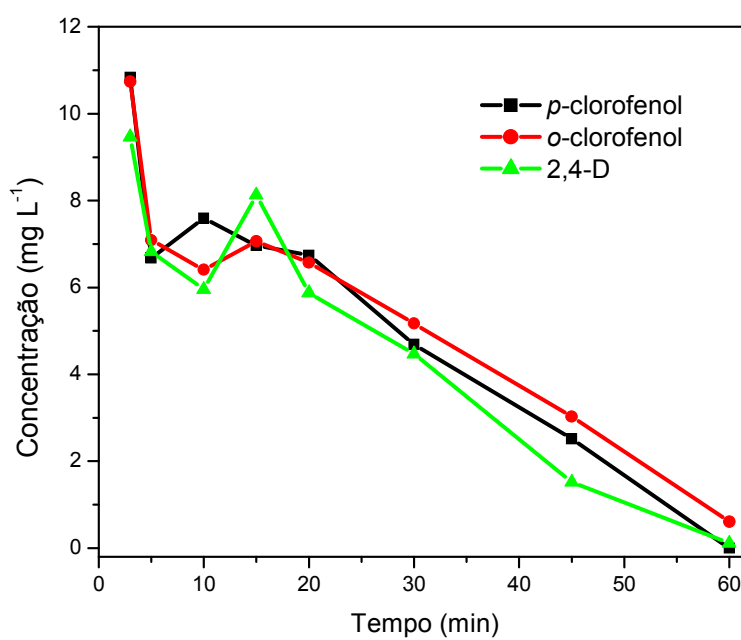


FIGURA 32 - MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO DURANTE OS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO ATRAVÉS DE SISTEMA REDUTIVO-OXIDATIVO PARA OS COMPOSTOS *p*-CLOROFENOL, *o*-CLOROFENOL E 2,4-D



Infelizmente, a baixa carga orgânica do substrato impossibilitou a determinação de carbono orgânico total, o que inviabilizou a avaliação da mineralização dos substratos durante o processo de degradação. Entretanto, levando-se em consideração a estequiometria da conversão de estruturas clorofenólicas em ácido oxálico, é possível verificar que as concentrações do intermediário observadas em três minutos de reação (aproximadamente 10 mg L^{-1}) implicam uma conversão de aproximadamente 50%, o que, na ausência de outros intermediários, sugere mineralizações da ordem de 50%. Uma vez que ácido oxálico é reconhecido como persistente frente a processos desta natureza, em razão da formação de complexos férricos de difícil degradação (Brillas et al. 2000), mineralizações desta magnitude merecem ser analisadas com precaução, principalmente em razão da existência de outras variáveis de relevância. Dentro deste contexto é possível destacar a adsorção de clorofenóis e de intermediários de reação na superfície do ferro, ou mesmo nos óxidos que precipitam no decorrer do processo.

5.2.3.3 Considerações sobre o processo redutivo-oxidativo

A rápida e completa degradação de clorofenóis não é surpreendente, uma vez que reações mediadas por radical hidroxila costumam apresentar cinéticas bastante favoráveis. De acordo com Pignatello (1992), a reação entre radical hidroxila e 2,4-D, por exemplo, apresenta uma constante cinética da ordem de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Embora estudos sistemáticos tenham sido desenvolvidos por cromatografia líquida, visando a identificação de intermediários tradicionais como fenol, catecóis, quinonas e ácidos de cadeia curta, ácido oxálico foi o único intermediário identificado. A conversão de mais de 50% dos compostos de partida em ácido oxálico e a ausência de outros intermediários, é uma observação sem precedentes.

A precipitação de óxidos férricos hidratados é uma constante no processo estudado. Embora as quantidades precipitadas sejam relativamente pequenas, a co-precipitação de algum intermediário é perfeitamente possível. Infelizmente estudos espectroscópicos complementares, realizados com o objetivo de comprovar este processo, não foram elucidativos.

5.2.3.4 Avaliação da toxicidade

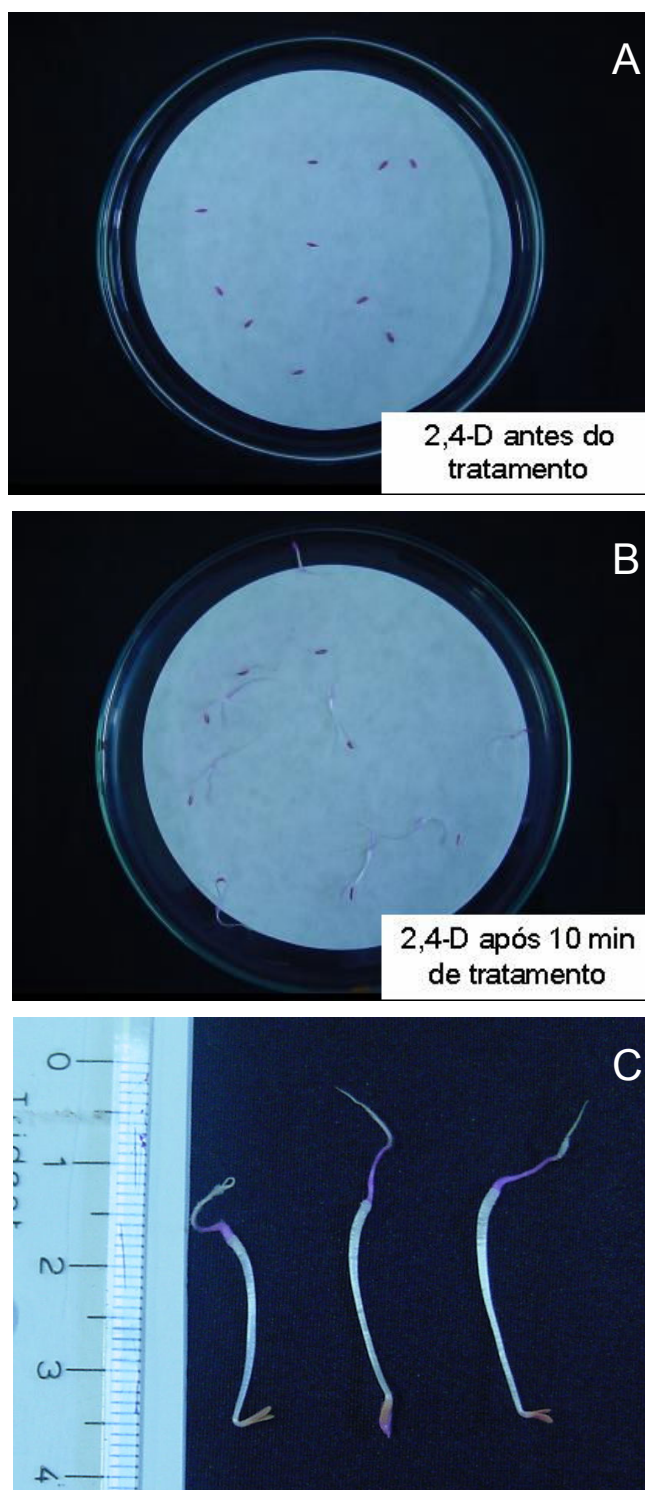
Para complementação dos estudos, testes orientados a avaliar a evolução da toxicidade durante os processos de degradação foram realizados, utilizando-se alface (*Latuca sativa*) como organismo teste. Os resultados, expressos na forma do crescimento de suas raízes (Tabela 2), indicam uma elevada toxicidade dos substratos em estudo, o que se caracteriza por uma quase completa inibição do processo de germinação, em relação aos ensaios de controle. As amostras coletadas durante o tratamento apresentaram resultados bastante convincentes, demonstrando considerável redução da toxicidade frente ao organismo testado.

Na Figura 33 são apresentadas algumas fotografias que servem para ilustrar os resultados deste estudo de toxicidade. No ensaio que envolve amostras não tratadas de 2,4-D, a inviabilidade do processo de germinação é evidente (Figura 33 A). Para amostras tratadas, as raízes desenvolvem de maneira clara, usualmente acompanhando a evolução dos ensaios de controle (Figura 33 B). Finalmente, na Figura 33 C o crescimento radicular pode ser observado com maior detalhe.

TABELA 2 - EVOLUÇÃO DA TOXICIDADE DAS SOLUÇÕES CONTENDO *p*-CLOROFENOL, *o*-CLOROFENOL E 2,4-D APÓS O TRATAMENTO REDUTIVO-OXIDATIVO FRENTE À ALFACE (*LATUCA SATIVA*)

Tempo de reação	Medida do crescimento da raiz de alface (cm)	
	<i>p</i> -clorofenol	2,4-D
0 min	0,17	0,00
3 min	1,60	1,79
10 min	1,61	1,59
15 min	1,65	1,55
Média do controle	1,71 ± 0,35	

FIGURA 33. FOTOGRAFIAS DOS ESTUDOS DE TOXICIDADE DO 2,4-D FRENTE À ALFACE (*LATUCA SATIVA*)



NOTA: A: Teste realizado com a solução de 2,4-D antes de qualquer tratamento; B: Teste realizado com a solução de 2,4-D após 10 min de tratamento através de processo oxidativo/reduutivo; C: Detalhe da determinação do comprimento da raiz dos organismos teste.

5.2.3.5 Estudo dos mecanismos de degradação do 2,4-D.

Trabalhando-se em condições otimizadas, a elevada eficiência de degradação apresentada pelo sistema em estudo inviabilizou a identificação de intermediários de reação, mesmo nos primeiros instantes de reação que foram monitorados.

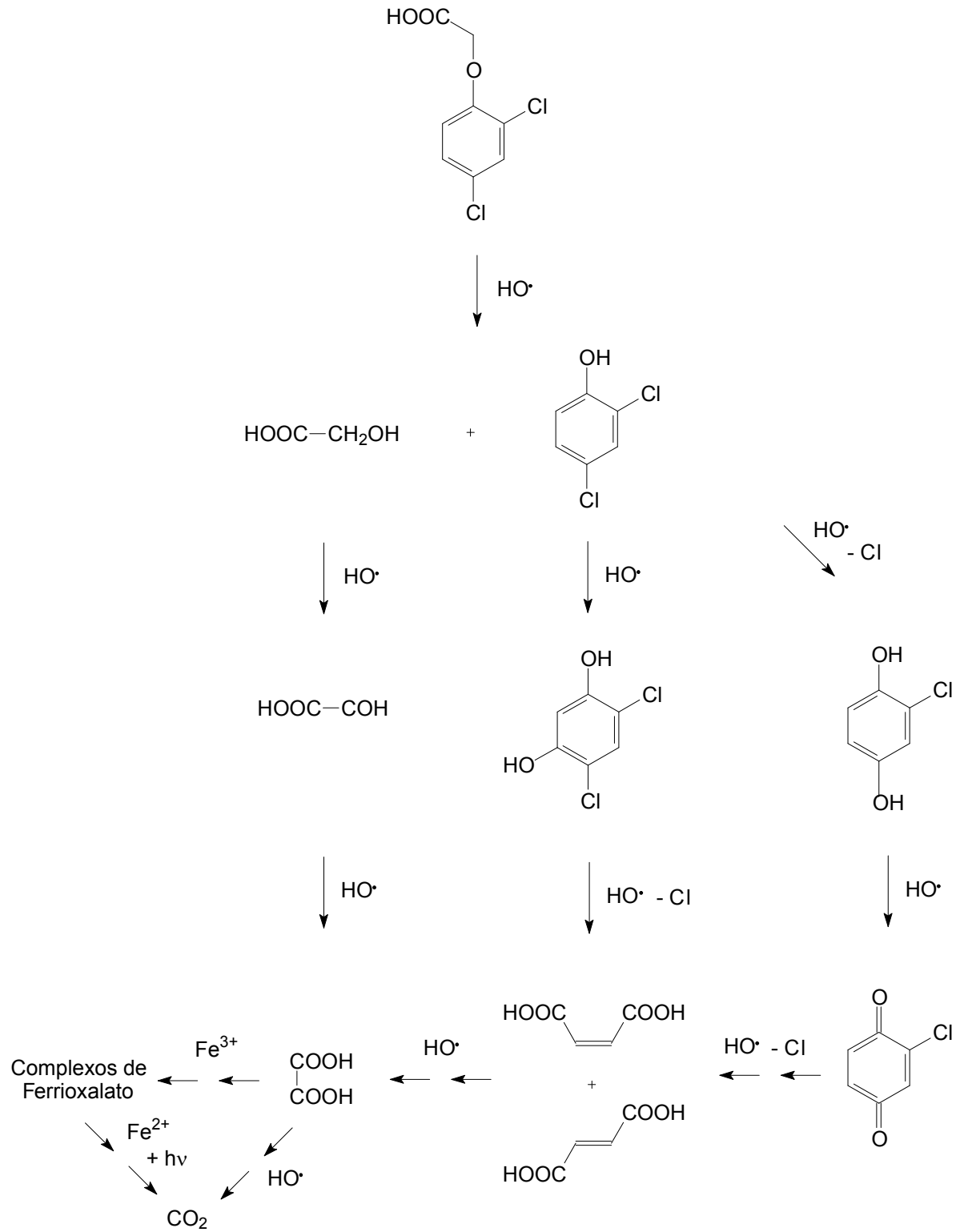
Com o intuito de identificar intermediários do processo de degradação, o que viabilizaria a avaliação e proposta de mecanismos de reação, as condições experimentais foram abrandadas, de maneira a desfavorecer o processo de degradação. Em primeira instância, a concentração de peróxido de hidrogênio foi reduzida à metade (25 mg L^{-1}), o que permitiu verificar, além da rápida degradação de 2,4-D, o surgimento de pequenas concentrações de 2,4-diclorofenol ($< 1,0 \text{ mg L}^{-1}$) e a sua permanência até o final do processo (30 min). Como de costume, ácido oxálico foi identificado a partir do primeiro tempo monitorado (3 min), não sendo mais detectado a partir de 10 min de reação.

Em razão da maior labilidade da ligação entre o carbono aromático e o oxigênio, 2,4-diclorofenol costuma ser relatado como primeiro intermediário da degradação do 2,4-D por processos de oxidação envolvendo radicais hidroxila (Peller et al., 2004, Peller e Kamat, 2005). As reações que se sucedem até o aparecimento do ácido oxálico, entretanto, continuam, neste trabalho, sem nenhuma evidência experimental.

Um terceiro intermediário, em baixa concentração, foi evidenciado pela cromatografia de troca iônica. Em função de antecedentes da literatura, relacionados com a degradação de fenol, e do tempo de retenção observado (5,80 min), supomos que possa se tratar de ácido mucônico. Infelizmente, a falta de padrão impediu a sua definitiva identificação.

Estudos mecanísticos realizados por Brillas et al. (2000), propõem como rota possível de degradação do 2,4-D através de reação com radicais hidroxila, o mecanismo apresentado na Figura 34. De acordo com este mecanismo, o processo leva à geração inicial de 2,4-diclorofenol e ácido glicólico. Subseqüentemente é observado o surgimento de estruturas decorrentes do 2,4-diclorofenol, tais como 2,4-diclororesorcinol e clorohidroquinona. Finalmente, reações de descloração e oxidação levam à formação de ácido fumárico e maleico, os quais são transformados em ácido oxálico.

FIGURA 34 - PROPOSTA PARA O MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO 2,4-D ATRAVÉS DE PROCESSO OXIDATIVO



FONTE: Brillas et al., 2000.

Estudos desenvolvidos por Sánchez et al. (1996) demonstram a conversão da clorohidroquinona em hidrohidroquinona, mecanismo também corroborado por trabalhos apresentados por Trillas et al. (1995) e Herrmann e Guillard (2000).

Buscando a melhor elucidação das substâncias presentes nas diferentes etapas de degradação, estudos foram conduzidos com maiores concentrações de 2,4-D (50 mg L^{-1}), menores concentrações de H_2O_2 e menores massas de ferro (Quadro 10).

QUADRO 10 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A REALIZAÇÃO DOS ESTUDOS PARA A INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO 2,4-D

Experimentos	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	Massa de Fe (g L^{-1})	pH
A	25	30	3,0
B	10	30	3,0
C	10	10	3,0

Nas três condições ensaiadas foram observadas degradações incompletas de 2,4-D (<75% em 60 min de reação), além do surgimento de 2,4-diclorofenol e ácido oxálico. Em todos os casos o diclorofenol permaneceu até o final da reação, enquanto que ácido oxálico foi completamente eliminado. Cabe salientar que o desaparecimento do ácido oxálico, além de estar associado à oxidação por radicais hidroxila (Quici et al., 2005), pode ser uma função da complexação com íons férricos em solução (Sauleda e Brillas, 2001; Brillas et al., 2000).

Nos três experimentos foi detectada a presença de ácido maleico. Nas condições menos brandas (experimento A), esta espécie surgiu em concentração de $0,56 \text{ mg L}^{-1}$, somente após 10 min de reação. Nas condições mais brandas (experimentos B e C), ácido maleico foi detectado em concentrações da ordem de 0,3 a $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ a partir de 3 min de reação, sendo completamente eliminado após 10 min.

Dois outros intermediários foram detectados por cromatografia de troca iônica (t_r : 5,7 e 10,6 min), mas não identificados. O primeiro surgiu em 3 min de reação permanecendo até o final do estudo, enquanto que o segundo somente foi detectado nos tempos de reação de 3 e 5 min. Estudos comparativos realizados com

substâncias padrão permitiram descartar a presença de ácidos malônico, succínico, fumárico e fórmico.

Da mesma forma, pelo menos três intermediários foram detectados por cromatografia de partição, todos com tempos de retenção menores que os de 2,4-D e 2,4-diclorofenol. Infelizmente, a identificação não foi possível.

6 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

1. O processo redutivo fundamentado na utilização de ferro metálico se mostra ineficiente na degradação das espécies organocloradas estudadas, provavelmente em função da incompatibilidade entre os potenciais envolvidos. Contrariamente ao relatado na literatura pertinente, a utilização de ambientes anóxidos não induz importantes melhoras na eficiência do processo. Sendo assim, as pequenas taxas de remoção observadas podem ser devidas à adsorção dos poluentes na superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro, que invariavelmente surgem no decorrer do processo.
2. A aplicação do sistema que conjuga reações redutivas e oxidativas, viabilizadas pelo uso de ferro metálico e peróxido de hidrogênio, proporciona degradações efetivas de todos os substratos estudados, o que permite a sua completa eliminação em tempos de reação bastante reduzidos (3 min). O pH da solução se apresenta como principal variável operacional do sistema, enquanto que nenhum efeito significativo foi observado fazendo-se uso de sistemas assistidos por radiação. Embora determinações de carbono orgânico total não tivessem sido possíveis, a evolução de intermediários sugere uma significativa mineralização dos substratos. Utilizando-se *Latuca sativa* como organismo teste foi possível constatar a remoção praticamente completa da toxicidade associada aos substratos em estudo, quando submetidos ao processo redutivo-oxidativo. Quando aplicado em condições otimizadas, o sistema permitiu a rápida transformação dos substratos em estudo, produzindo ácido oxálico como único intermediário de reação. Outras espécies transientes, como 2,4-diclorofenol e ácido maleico, somente puderam ser detectadas por introdução de modificações que diminuem a eficiência do processo. Estes argumentos confirmam uma eficiência de degradação sem precedentes, principalmente para substratos resistentes como os objetos deste estudo. Embora tenham sido observados intermediários comumente relacionados

ao processo de degradação através de radicais hidroxila, a proposição de uma rota para a degradação depende de estudos mais aprofundados.

3. Nas condições experimentais aqui estudadas, o processo redutivo-oxidativo se apresenta como promissora ferramenta para tratamento de resíduos contendo substratos resistentes. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado à simplicidade operacional do sistema e à economia que deriva, não apenas do uso de insumos de baixo custo, mais também da necessidade de tempos de reação extremamente pequenos.

7 REFERÊNCIAS

- ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química),
Acessado em **2006**. Disponível em:
<http://www.abiquim.org.br/conteudo.asp?princ=ain&pag=estat>.
- AGRAWAL, A, TRATNYEK, P. G., Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environmental Science and Technology* 30 (**1996**) 153-160.
- AKSU, Z., KABASAKAL, E., Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology* 35 (**2004**) 223–240.
- AL MOMANI, F., SANS, C., ESPLUGAS, S., A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol, *Journal of Hazardous Materials* 107 (**2004**) 123-129.
- ANTONARAKI, S., ANDROULAKI, E., DIMOTIKALI, D., HISKIA, A., PAPACONSTANTINO, E., Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and H₂O₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (**2002**) 191-197.
- ANVISA, Controlando agrotóxicos nos alimentos: O trabalho desenvolvido pela ANVISA, com as vigilâncias sanitárias dos estados do AC, ES, GO, MG, MS, PA, PE, PR, RJ, RS, SC, SP, TO, a FIOCRUZ/INCQS e os laboratórios IAL/SP, ION/FUNED, LACEN/PR E ITEP/PE. Relatório de atividades 2001 – 2004. Brasília **2005**.
- APHA, Standart Methods for the examination of water and wastewater, 19th edição, 5220, **1995**.
- ARNOLD, W. A., ROBERTS, A. L., Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(⁰) particles *Environmental Science and Technology* 34 (**2000**) 1794-1805.
- ATUALIDADES AGRÍCOLAS BASF, Departamento Agro-BASF 2 (**1996**) 16-18.
- ATKINS, P. W., Physical Chemistry. 6^a edição. Oxford University Press, **2000**.
- BAIRD, C.; Química Ambiental. 2^a edição. Editora Bookman, **2002**.
- BALLESTEROS, E., PARRADO, M.J., Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters, *Journal of Chromatography A* 1029 (**2004**) 267–273.

- BANDARA, J., PULGARIN, C., PERINGER P., KIWI J., Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of *p*-nitro-*o*-toluene-sulfonic acid in a flow reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 111 (**1997**) 253-263.
- BARTZAS, G., KOMNITSAS, K., PASPALIARIS, I., Laboratory evaluation of Fe⁰ barriers to treat acidic leachates. *Minerals Engineering* 19 (**2006**) 505-514.
- BAYER S. A., Acessado em **2005**. Disponível em: <http://www.bayer.com.br/bsa/home.nsf>.
- BREMNER, D. H., BURGESS, A. E., HOULLEMARE, D., NAMKUNG, K.-C., Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environmental* (**2005**) in press.
- BRILLAS, E., CALPE, J. C., CASADO, J., Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes, *Water Research* 34 (**2000**) 2253-2262.
- BRILLAS, E. BOYE, B. BAÑOS, M. Á. CALPE, J. C. GARRIDO, J. A., Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method, *Chemosphere* 51 (**2003**) 227-235.
- BRILLAS, E., CALPE, J. C., CABOT, P.-L., Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (**2003**) 381–391.
- BRILLAS, E., CASADO, J., Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment, *Chemosphere* 47 (**2002**) 241-248.
- CABRAL, M. G., VIEGAS, C. A., TEIXEIRA, M. C., SA-CORREIA, I., Toxicity of chlorinated phenoxyacetic acid herbicides in the experimental eukaryotic model *Saccharomyces cerevisiae*: role of pH and of growth phase and size of the yeast cell population, *Chemosphere* 51 (**2003**) 47-54.
- CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M.; CORDEIRO, P. J. M.; RODRIGUES-FO, E.; MURGU, M., Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) dimethylamine salt by gamma radiation from cobalt-60 in aqueous solution containing humic acid, *Radiation Physics and Chemistry* 68 (**2003**) 781-786.
- CARSON, R., *Silent Spring*, 2^a edição, Houghton Mifflin, **1994**.
- CHIRON, S., FERNANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E., Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, *Water Research* 34 (**2000**) 366-377.

- CHAIYASITH, S., TANGKUARAM, T., CHAIYASITH, P., Electrocatalytical of chlorophenoxycarboxylic acids at a protoporphyrin IX cobalt (III) chloride modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 581 **(2005)** 104-110.
- CHEN, J.-L., AL-ABED, S. R., RYAN, J. A., LI, Z., Effects of pH dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials* 83 **(2001)** 243-254.
- CHOE, S., LILJESTRAND, H. M., KHIM, J., Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes, *Applied Geochemistry* 19 **(2004)** 335-342.
- CHOU, S., HUANG, C., Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide, *Chemosphere* 38 **(1999)** 2719-2731.
- CHU, W., CHAN, K. H., KWAN, C. Y., Modeling the ozonation of herbicide 2,4-D through a kinetic approach, *Chemosphere* 55 **(2004)** 647-652.
- CHUANG, F. W., LARSON, R. A., Zero-valent iron-promoted dechlorination of polychlorinated-biphenyls (PCBs), *Environmental Science & Technology* 29 **(1995)** 2460-2463.
- CZAPLICKA, M., Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* **(2005)** in press.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, **2005**, Disponível em: http://www.conab.gov.br/download/safra/6levant_de_safra.pdf, Acesso em: 05 de novembro de 2005.
- DENG, N., LUO, F., WU, F., XIAO, M., WU, X., Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system, *Water Research* 34 **(2000)** 2408-2411.
- DIRETIVA **1980**, Directiva 80/778 CCE, Disponível em: http://europa.eu.int/eur-lex/pt/consleg/main/1980/pt_1980L0778_index.html, Acesso em: 12 de março de 2006.
- DOLFING, J., HARRISON, B. K., Gibbs free-energy of formation of halogenated aromatic-compounds and their potential role as electron-acceptors in anaerobic environments, *Environmental Science and Technology* 26 **(1992)** 2213-2218.
- DOMBEK, T., DOLAN, E., SCHULTZ, J., KLARUP, D., Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions, *Environmental Pollution* 111 **(2001)** 21-27.

- DOMBEK, T., DAVIS, D., STINE, J., KLARUP, D., Degradation of terbutylazine (2-chloro-4-ethylamino-6-terbutylamino-1,3,5-triazine), deisopropyl atrazine (2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine), and chlorinated dimethoxy triazine (2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine) by zero valent iron and electrochemical reduction, *Environmental Pollution* 129 **(2004)** 267-275.
- DOONG, R.; CHANG, W., Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 116 **(1998)** 221-228.
- DRZEWICZ, P., TROJANOWICZ, M., ZONA, R., SOLAR, S., GEHRINGER, P., Decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation, *Radiation Physics and Chemistry* 69 **(2004)** 281-287.
- EGGEN, T., MAJCHERCZYK, A., Effects of zero-valent iron (Fe^0) and temperature on the transformation of DDT and its metabolites in lake sediment. *Chemosphere* 62 **(2006)** 1116-1125.
- ESPOSITO, E., PAULILLO, S. M., MANFIO, G. P., Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes, *Chemosphere* 37 **(1998)** 541-548.
- FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J., Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today* 54 **(1999)** 309-319.
- FARAH, M. A., ATEEQ, B., ALI, M. N., SABIR, R., AHMAD, W., Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms, *Chemosphere* 55 **(2004)** 257-265.
- FEITZ, A. J., JOO, S. H., GUAN, J., SUN, Q., SEDLAK, D. L., DAVID, T., Waite Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 **(2005)** 88-94.
- FENG, W., NANSHENG, D., Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds - A minireview, *Chemosphere* 41 **(2000)** 1137-1147.
- FENG, J., HU, X., YUE, P. L., Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Water Research* 40 **(2006)** 641-646.
- GHAUCH, A., Degradation of benomyl, picloram and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder, *Chemosphere* 43 **(2001)** 1009-1117.

- GIBB, C., SATAPANAJARU, T., COMFORT, S. D., SHEA, P. J., Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron. *Chemosphere* 54 **(2004)** 841-848.
- Governo Brasileiro, **2006**, Portal do Governo Brasileiro, Disponível em http://www.brasil.gov.br/pais/indicadores/cat_agricultura/categoria_view, Acesso em: 10 de março de 2006.
- GUTOWSKA, A., KAŁUŻNA-CZAPLIŃSKA, J., JÓZ'WIAK, W. K., Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and ozone in aqueous solution. *Dyes and Pigments* **(2006)** in press.
- HELLAND, B. R., ALVAREZ, P. J. J., SCHNOOR, J. L., Reductive dechlorination of carbon-tetrachloride with elemental iron, *Journal of Hazardous Materials*, 41 **(1995)** 205-216.
- HELMY, S. M.; EL RAFIE, S.; GHALY, M. Y.; Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment, *Desalination* 158 **(2003)** 331-339.
- HERRMANN, J. M., GUILLARD, C., Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *Comptes Rendus de L'Academie des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie* 3 **(2000)** 417-422.
- HORIKOSHI, S., HIDAKA, H., SERPONE, N., Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination technique IV. Non-thermal effects in the microwave-assisted degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in UV-irradiated $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ dispersions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 **(2003)** 289-300.
- HORNG, R. S., pH indications in aqueous organic photodecompositions with carbonyl and hydroxyl groups, *Chemosphere* 55 **(2004)** 757-762.
- HU Y., YUAN C., Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films from anatase sols. *Journal of Crystal Growth* 274 **(2005)** 563-568.
- HÜGÜL, M., BOZ, I., APAK, R., Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over oxide catalysts, *Journal of Hazardous Materials* 64 **(1999)** 313-322.
- HUSTON, P. L., PIGNATELLO, J. J., Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research* 33 **(1999)** 1238-1246.
- ILISZ, I., DOMBI, A., MOGYORÓSI, K., FARKAS A., DÉKÁNY, I., Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO_2 photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 39 **(2002)** 247-256.

- JANDA, V., VASEK, P., BIZOVA, J., BELOHLAV, Z., Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron, *Chemosphere* 54 **(2004)** 917-925.
- JEONG, J., YOON, J., Dual roles of $\text{CO}_2^{\bullet-}$ for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system, *Water Research* 38 **(2004)** 3531-3540.
- JOHNSON, T. L., FISH, W., GORBY, Y. A., TRATNYEK, P.G., Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: Complexation effects on the oxide surface. *Journal of Contaminant Hydrogeology* 29 **(1998)** 379-398.
- KEUM, Y.-S., LI, Q. X., Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron, *Chemosphere* 54 **(2004)** 255-263.
- KIM, Y. H., CARRAWAY, E. R., Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent irons, *Environmental Science and Technology* 34 **(2000)** 2014-2017.
- KIPOPOULOU, A. M., ZOUBOULIS, A., SAMARA, C., KOUIMTZIS, T., The fate of lindane in the conventional activated sludge treatment process, *Chemosphere* 55 **(2004)** 81-91.
- KUBESCH, K., ZONA, R., SOLAR, S., GEHRINGER P., Degradation of catechol by ionizing radiation, ozone and the combined process ozone-electron-beam. *Radiation Physics and Chemistry* 72 **(2005)** 447-453.
- LIAO, C.-H., KANG, S.-F., HSU, Y.-W., Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide, *Water Research* 37 **(2003)** 4109-4118.
- LIU, C.-C., TSENG D.-H., WANG C.-Y., Effects of ferrous ions on the reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* **(2006)** in press.
- LIPCZYNSKAKOCHANY, E, BOLTON, J. R., Flash-photolysis high-performance liquid-chromatography method for studying the sequence of photochemical-reactions – Direct photolysis of phenol, *Environmental Science & Technology* 26 **(1992)** 2524-2527.
- LO, I. M. C., LAM, C. S. C., LAI, K. C. K., Hardness and carbonate effects on the reactivity of zero-valent iron for Cr (VI) removal. *Water Research* 40 **(2006)** 595-605.
- LORAIN, G. A., Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron, *Water Research* 35 **(2001)** 1453-1460.

- MANAHAN, S. C., Environmental Chemistry, 6ª edição, Lewis Publishers Boca Raton, **1994**, p. 210.
- MARTÍNEZ, N. S. S., FERNÁNDEZ, J. F., SEGURA, X. F., FERRER, A. S., Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials 101 (**2003**) 315-322.
- MATHESON, L. J., TRATNYEK, P. G., Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, Environmental Science & Technology 28 (**1994**) 2045-2053.
- MILÊNIA AGROCIÊNCIAS S.A., **2005**, Disponível em: <http://www.milenia.com.br/>, Acesso: 30 de outubro de 2005.
- MONSON, S. J., MA, L., CASSADA D. A., SPALDING, R. F., Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe^0 , Analytica Chimica Acta 373 (**1998**) 153-160.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials 98 (**2003**) 33-50.
- OECD, Guideline for testing of chemicals: Test 302 B 2 **1996**.
- OH, S.-Y., CHIU, P. C., KIM, B. J., CHA, D. K., Enhancing Fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron, Water Research 37 (**2003**) 4275-4283.
- OLANIRAN, A. O., BABALOLA, G. O., OKOH, A. I., Aerobic dehalogenation potentials of four bacterial species isolated from soil and sewage sludge, Chemosphere 45 (**2001**) 45-50.
- OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., NETO, J. A. G., JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R., Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton, Química Nova 24 (**2001**) 188-190.
- OPAS, Organização Pan-Americana da Saúde, 1997, Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos. Brasília, Representação no Brasil, **1997**.
- PERALTA-ZAMORA, P., DE MORAIS, J. L., NAGATA, N., Por que otimização multivariada?, Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental 10 (**2005**) 106-110.
- PEREIRA, W. S., FREIRE, R. S., Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, Química Nova 28 (**2005**) 130-136.

- PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research* 36 **(2002)** 2703-2710.
- PELLER, J., WIEST, O., KAMAT, P. V., Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), *Journal of Physical Chemistry A* 108 **(2004)** 10925-10933.
- PELLER, J., KAMAT, P. V., Radiolytic transformations of chlorinated phenols and chlorinated phenoxyacetic acids, *Journal of Physical Chemistry A* 109 **(2005)** 9528-9535.
- PIGNATELLO, J. J., Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 26 **(1992)** 944-951.
- QIANG, Z., CHANG, J.-H., HUANG, C.-P., Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes, *Water Research* 37 **(2003)** 1308-1319.
- QUICI, N., MORGADA, M. E., PIPERATA, G., BABAY, P., GETTAR R. T., LITTER M. I., Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes, *Catalysis Today* 101 **(2005)** 253-260.
- QUAN, X., CHEN, S., SU, J., CHEN, J., CHEN, G., Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO_2/Ti electrode. *Separation and Purification Technology* 34 **(2004)** 73-79.
- RAJA, P., BOZZI, A., JARDIM, W.F., MASCOLO, G., RENGANATHAN, R., KIWI, J., Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental* 59 **(2005)** 249-257.
- RATHBUN, J., The volunteer monitor 8 **(1996)** 70-72.
- RICHARDSON, M., Pesticides - friend or foe?, *Water Science and Technology* 37 **(1998)** 19-25.
- RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARIN, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 **(2002)** 129-135.
- RODRIGUES, B. N., ALMEIDA F. S., Guia de Herbicidas, 5 edição, Londrina-Paraná: Grafmarke editora gráfica, **2005**.

- ROY, G., DE DONATO, P., GÖRNER, T., BARRES, O., Study of tropaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism, *Water Research* 37 **(2003)** 4954-4964.
- ROY, H. M., WAI, C. M., YUAN, T., KIM, J.-K., MARSHALL, W. D., Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions, *Applied Catalysis A: General* 271 **(2004)** 137-143.
- SANCHEZ, L., PERAL, J., DOMENECH, X., Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by in situ photogenerated fenton reagent. *Electrochimica Acta* 41 **(1996)** 1981-1985.
- SAPOZHNIKOVA, Y., BAWARDI, O., SCHLENK, D., Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea - California, USA, *Chemosphere* 55 **(2004)** 797-809.
- SARIKAYA, R., YILMAZ, M., Investigation of acute toxicity and the effect of 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) herbicide on the behavior of the common carp (*Cyprinus carpio* L., 1758; Pisces, Cyprinidae), *Chemosphere* 52 **(2003)** 195-201.
- SARIKAYA, R., SELVI, M., Investigation of acute toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide on larvae and adult Nile tilapia (*Oreochromis niloticus* L.), *Environmental Toxicology and Pharmacology* 20 **(2005)** 264-268.
- SARRIA, V., PARRA, S., ADLER, N., PÉRINGER, P., BENITEZ, N., PULGARIN, C., Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catalysis Today* 76 **(2002)** 301-315.
- SAYLES, G. D., YOU, G. R., WANG, M. X., KUPFERLE, M. J., DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron, *Environmental Science & Technology* 31 **(1997)** 3448-3454.
- SHEA, P. J., MACHACEK, T. A., COMFORT, S. D., Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron, *Environmental Pollution* 132 **(2004)** 183-188.
- SHORT, P. L., Growing Agchem R&D, *Chemical & Engineering News* 80 38 **(2005)** 19-23.
- SAULEDA, R., BRILLAS, E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental* 29 **(2001)** 135-145.
- SLATER, G. F., LOLLAR, B. S., KING, R. A., O'HANNESIN, S., Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment, *Chemosphere* 49 **(2002)** 587-596.

- SONG-HU, Y., XIAO-HUA, L., Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation, *Journal of Hazardous Materials* 118 **(2005)** 85-92.
- SOUZA, C. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., Degradation of reactive dyes by the metallic iron/hydrogen peroxide system, *Química Nova* 28 **(2005)** 226-228.
- STALIKAS, C. D., LUNAR, L., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D., Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes, *Water Research* 35 **(2001)** 3845-3856.
- STANMORE, B. R., The formation of dioxins in combustion systems, *Combustion and Flame* 136 **(2004)** 398-427.
- TANG, W. Z., CHEN, R. Z., Descolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system, *Chemosphere* 32 **(1996)** 947-958.
- TAUCHERT, E., SCHNEIDER, S., MORAIS, J. L., PERALTA-ZAMORA, P., Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate. *Chemosphere* **(2006)** in press.
- TEIXEIRA, M. C., TELO, J. P., DUARTE, N. F., SÁ-CORREIA, I., The herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid induces the generation of free-radicals and associated oxidative stress responses in yeast, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 324 **(2004)** 1101-110.
- TEZCANLI-GUYER, G., INCE, N. H., Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes, *Ultrasonics* 42 **(2004)** 603-609.
- TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* 126 **(2005)** 86-90.
- TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA, H. D., PERAL, J., Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere* 53 **(2003)** 1211-1220.
- TRATNYEK, P. G., SCHERER, M. M., DENG, B., HU, S., Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron, *Water Research* 35 **(2001)** 4435-4443.
- TREBSE, P., ARWON, I., Degradation of organophosphorus compounds by X-ray Irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* 67 **(2003)** 527-530.

- TRILLAS, M., PERAL, J., DOMÈNECH, X., Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental* 5 **(1995)** 377-387.
- TSYGANOK, A. I., OTSUKA, K., Electrocatalytic reductive dehalogenation of 2,4-D in aqueous solution on carbon materials containing supported palladium, *Electrochimica Acta* 43 **(1998)** 2589-2596.
- VENTURA, A., JACQUET, G., BERMOND, A., CAMEL, V., Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation, *Water Research* 36 **(2002)** 3517-3522.
- VIDAL, R. A., MEROTTO, A., *Herbicidologia*, 1ª edição, Porto Alegre - Rio Grande do Sul, **2001**.
- VOLPE, A., LOPEZ, A., MASCOLO, G., DETOMASO, A., Chlorinated herbicide (triallate) dehalogenation by iron powder, *Chemosphere* 57 **(2004)** 579-586.
- VROUMSIA, T., STEIMAN, R., SEIGLE-MURANDI, F., BENOIT-GUYOD J.-L., GROUPE POUR L'ÉTUDE DU DEVENIR DES XÉNOBIOTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT (GEDEXE), Fungal bioconversion of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP), *Chemosphere* 60 **(2005)** 1471-1480.
- WESTERHOFF, P., JAMES, J., Nitrate removal in zero-valent iron packed columns *Water Research* 37 **(2003)** 1818-1830.
- YOUNES, M., GALA-GORCHEV, H., Pesticides in drinking water-a case study. *Food and chemical toxicology* 38 **(2000)** S87-S88.
- ZHANG, H., DUAN, L., ZHANG, Y., WU, F., The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron, *Dyes and Pigments* 65 **(2005)** 39-43.